

T.C.
RECEP TAYYIP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI 2-SÜBSTİTÜE PERİMİDİN TÜREVLERİNİN pKa
DEĞERLERİNİN HESAPLANMASI

TOLGA TANYEL

TEZ DANIŞMANI
DOÇ. DR. FATİH İSLAMOĞLU
TEZ JÜRİLERİ
PROF. DR. OKTAY TORUL
YRD. DOÇ. DR. DERYA BAL ALTUNTAŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI


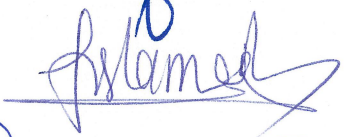

RİZE-2015

Her Hakkı Saklıdır

T.C.
RECEP TAYYIP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI 2-SÜBSTİTÜE PERİMİDİN TÜREVLERİNİN pKa DEĞERLERİNİN
HESAPLANMASI

Doç. Dr. Fatih İSLAMOĞLU danışmanlığında Tolga TANYEL tarafından hazırlanan bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulu kararıyla oluşturulan jüri tarafından 16/02/2015 tarihinde Kimya Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS** tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri	Ünvanı Adı Soyadı	İmzası
Başkan	: Prof. Dr. Oktay TORUL	
Üye	: Doç. Dr. Fatih İSLAMOĞLU	
Üye	: Yrd. Doç. Dr. Derya BAL ALTUNTAŞ	


Prof. Dr. Selami ŞASMAZ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

ÖNSÖZ

Bu çalışma Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Araştırma Laboratuvarında tamamlanarak Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur. Yüksek lisans eğitiminin ve çalışmamın her aşamasında beni destekleyen, hiçbir zaman yardımlarını esirgemeyen, bilgi ve deneyimlerini büyük bir hoşgörüyü bana aktaran kendisiyle çalışmaktan mutluluk ve onur duyduğum değerli danışman hocam Doç. Dr. Fatih İSLAMOĞLU'na sonsuz şükran ve saygılarımı sunarım.

Yüksek lisans tez çalışmamın her anında yanımda olan, bilgilerini benden esirgemeyen Doç. Dr. Emre MENTEŞE' ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuar çalışmalarım boyunca beni yalnız bırakmayan her konuda bana yardımcı olan Zeynep LEVENT' e, yaşamım boyunca hep yanımda olan; sevgi ve desteklerini esirgemeyen aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tolga TANYEL

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Tarafımdan hazırlanan Bazı 2-Süstitüe Perimidin Türevlerinin pKa Değerlerinin Hesaplanması başlıklı bu tezin, Yükseköğretim Kurulu Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesindeki hususlara uygun olarak hazırladığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal işlemi kabul ettiğimi beyan ederim. 10/03/2015

Tolga TANYEL

***Uyarı:** Bu tezde kullanılan özgün ve/veya başka kaynaklardan sunulan içeriğin kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.*

ÖZET

BAZI 2-SÜBSTİTÜE PERİMİDİN TÜREVLERİNİN pKa DEĞERLERİNİN HESAPLANMASI

Tolga TANYEL

Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Ana Bilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi
Danışman: Doç. Dr. Fatih İSLAMOĞLU

Bu çalışmada on dört adet bazı perimidin türevi bileşiklerin (2-benzil-1*H*-perimidin (1), 2-(2-florobenzil)-1*H*-perimidin (2), 2-(3-florobenzil)-1*H*-perimidin (3), 2-(4-florobenzil)-1*H*-perimidin (4), 2-(2-bromobenzil)-1*H*-perimidin (5), 2-(3-bromobenzil)-1*H*-perimidin (6), 2-(4-bromobenzil)-1*H*-perimidin (7), 2-(3-metilbenzil)-1*H*-perimidin (8), 2-(2-klorobenzil)-1*H*-perimidin (9), 2-(3-klorobenzil)-1*H*-perimidin (10), 2-(4-klorobenzil)-1*H*-perimidin (11), 2-(2,6-diklorobenzil)-1*H*-perimidin (12), 2-(2,6-diklorobenzil)-1*H*-perimidin (13), 2-((3,4,5-trimethoksibenzil)-1*H*-perimidin (14)) asidik iyonlaşma sabitleri çeşitli çözücü (2-propanol, *N,N*-dimetilformamit, *tert*-butanol, asetonitril) ortamlarında potansiyometrik titrasyon yöntemi ile yarı – nötralizasyon metoduna göre tayin edilmiştir. Potansiyometrik titrasyon verilerinden yararlanarak asidik iyonlaşma sabitleri hesaplanmıştır. Deneysel yöntemler ile elde edilen pKa değerleri, SPARC programından (online teorik pKa hesaplama programı) hesaplanan teorik pKa değerleriyle karşılaştırılmıştır. Bileşiklerin pKa değerleri, deneysel olarak 2-propanolde 14.65 (13. bileşik) - 16.57 (2. bileşik), *N,N*-dimetilformamidte 15.03 (13. bileşik) - 16.70 (5. Bileşik), *tert*-butanolde 15.00 (13. bileşik) - 17.44 (2. ve 9. bileşikler) ve asetonitrilde 15.55 (11. bileşik) - 17.61 (3. bileşik) arasındadır. Ayrıca, perimidin türevi bileşiklerin, asitlerin asitliği üzerine yapı ve çözücü etkisi de incelenmiştir.

2015, 110 sayfa

Anahtar Kelimeler: Perimidin, Yarı – nötralizasyon metodu, pKa

ABSTRACT

CALCULATION OF pKa VALUES SOME 2-SUBSTITUTED PYRIMIDINE DERIVATIVES

Tolga TANYEL

Recep Tayyip Erdoğan University
Graduate School of Natural and Applied Science
Department of Chemistry
Master Thesis
Supervisor: Doç. Dr. Fatih ISLAMOGLU

In this study, acidic ionization constants of fourteen number some pyrimidine derivatives (2-benzyl-1*H*-pyrimidine (1), 2-(2-fluorobenzyl)-1*H*-pyrimidine (2), 2-(3-fluorobenzyl)-1*H*-pyrimidine (3), 2-(4-fluorobenzyl)-1*H*-pyrimidine (4), 2-(2-bromobenzyl)-1*H*-pyrimidine (5), 2-(3-bromobenzyl)-1*H*-pyrimidine (6), 2-(4-bromobenzyl)-1*H*-pyrimidine (7), 2-(3-methylbenzyl)-1*H*-pyrimidine (8), 2-(2-chlorobenzyl)-1*H*-pyrimidine (9), 2-(3-chlorobenzyl)-1*H*-pyrimidine (10), 2-(4-chlorobenzyl)-1*H*-pyrimidine (11), 2-(2,6-dichlorobenzyl)-1*H*-pyrimidine (12), 2-(2,6-dichlorobenzyl)-1*H*-pyrimidine (13), 2-((3,4,5-trimethoxybenzyl)-1*H*-pyrimidine (14)) were determined in several solvent (izo-propyl alcohol, *N,N*-dimethylformamide, *tert*-buty alcohol, acetonitrile) media by potentiometric titration method according to half-neutralization method. Using the potentiometric titration data, acidic ionization constants were calculated. The pKa values obtained experimentally were compared to theoretic pKa values obtained from SPARC programme (online theoretic pKa calculation programme). pKa values of compounds as experimentally were in the range of 14.65 (compound 13) - 16.57 (compound 2) for 2-propanol, 15.03 (compound 13) - 16.70 (compound 5) for *N,N*-dimethylformamide, 15.00 (compound 13) - 17.44 (compounds 2. and 9.) for *tert*-butylalcohol, 15.55 (compound 11) - 17.61 (compound 3) for acetonitrile. Furthermore, the structural effect and solvent effect on the acidity of pyrimidine derivatives were discussed.

2015, 110 pages

Keywords : Pyrimidine, Half-neutralization method, pKa

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	I
TEZ ETİK BEYANNAMESİ	II
ÖZET	III
ABSTRACT	IV
İÇİNDEKİLER	V
ŞEKİLLER DİZİNİ	VII
TABLolar DİZİNİ	XI
SEMBOLLER ve KISALTMALAR DİZİNİ	XIII
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1 Giriş	1
1.2 İyonlaşma	4
1.2.1. İyonlaşma Sabitlerinin Tayininde Dikkat Edilecek Hususlar	7
1.2.1.1. İyonlaşmaya Çözücünün Etkisi	8
1.2.1.2. İyonlaşmaya Sıcaklık Etkisi	8
1.2.2. İyonlaşma Sabiti Tayin Yöntemleri	9
1.2.2.1. Spektroskopik Yöntem	9
1.2.2.2. Ultraviyole (Mor Ötesi)-Görünür Bölge Spektroskopisi	10
1.2.2.3. Ultraviyole Spektrumu Alma Tekniği	10
1.2.2.4. Ultraviyole Spektroskopi Yöntemiyle İyonizasyon Sabiti Tayini	11
1.2.3. Potansiyometrik Yöntem	13
1.3. Susuz Ortam Çözücüleri	14
1.3.1. Organik Çözücüler	15
1.3.1.1. Amfiprotik Çözücüler	15
1.3.1.2. Dipolar Aprotik Çözücüler	16
1.3.1.3. İnert Çözücüler	17
1.3.2. Anorganik Çözücüler	18
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR	20
2.1. Deneyde Kullanılan Meteryaller	20
2.1.1. Çalışılan Moleküller	20
2.1.2. Çözücüler ve Titrantlar	27
2.1.3. Cihazlar	27

2.2.	Hazırlanan Çözeltiler.....	28
2.3.	Deneyin Yapılışı.....	28
2.4.	Asitlik Sabitlerin Tayini.....	29
2.4.1.	Yarı Nötralizasyon Metodu.....	29
2.4.2.	Online Hesaplanan metot.....	29
3.	BULGULAR.....	31
4.	TARTIŞMA ve SONUÇ.....	73
5.	ÖNERİLER.....	106
	KAYNAKLAR.....	107
	ÖZGEÇMİŞ.....	110

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.	Antikanser ilacı olarak kullanılan bazı polisiklik yapılar.....	1
Şekil 2.	1 <i>H</i> -Perimidinsistemi.....	2
Şekil 3.	Perimidin' in genel reaksiyon denklemi.....	3
Şekil 4.	Perimidin' in reaksiyon mekanizması.....	4
Şekil 5.	Bir maddenin farklı pH değerlerindeki spektrumları ve bu spektrumlardan pH konsantrasyon grafiği çizilmesi ve pH değerinin hesaplanması.....	12
Şekil 6.	Çalışılan 1. Molekül (2-benzil-1 <i>H</i> -perimidin).....	19
Şekil 7.	Çalışılan 2. Molekül (2-(2-florobenzil)-1 <i>H</i> -perimidin).....	19
Şekil 8.	Çalışılan 3. Molekül (2-(3-florobenzil)-1 <i>H</i> -perimidin).....	20
Şekil 9.	Çalışılan 4. Molekül (2-(4-florobenzil)-1 <i>H</i> -perimidin).....	20
Şekil 10.	Çalışılan 5. Molekül (2-(2-bromobenzil)-1 <i>H</i> -perimidin).....	21
Şekil 11.	Çalışılan 6. Molekül (2-(3-bromobenzil)-1 <i>H</i> -perimidin).....	21
Şekil 12.	Çalışılan 7. Molekül (2-(4-bromobenzil)-1 <i>H</i> -perimidin).....	22
Şekil 13.	Çalışılan 8. Molekül (2-(3-metilbenzil)-1 <i>H</i> -perimidin).....	22
Şekil 14.	Çalışılan 9. Molekül (2-(2-klorobenzil)-1 <i>H</i> -perimidin).....	23
Şekil 15.	Çalışılan 10. Molekül (2-(3-klorobenzil)-1 <i>H</i> -perimidin).....	23
Şekil 16.	Çalışılan 11. Molekül (2-(4-klorobenzil)-1 <i>H</i> -perimidin).....	24
Şekil 17.	Çalışılan 12. Molekül (2-(2,6-diklorobenzil)-1 <i>H</i> -perimidin).....	24
Şekil 18.	Çalışılan 13. Molekül (2-((4-klorofenoksi)metil)-1 <i>H</i> -perimidin).....	25
Şekil 19.	Çalışılan 14. Molekül (2-((3,4,5-trimethoksibenzil)-1 <i>H</i> -perimidin).....	25
Şekil 20.	Potansiyometrik titrasyon deney düzeneği.....	27
Şekil 21.	1. Bileşiğin titrasyonundan elde edilen pH-mL (a) ve mV-mL (b) grafiği	30
Şekil 22.	1. Bileşiğin titrasyonundan elde edilen $\Delta E/\Delta V$ -mL (c), $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -mL (d) grafiği	31
Şekil 23.	2. Bileşiğin titrasyonundan elde edilen pH-mL (a) ve mV-mL (b) grafiği	33
Şekil 24.	2. Bileşiğin titrasyonundan elde $\Delta E/\Delta V$ -mL (c) ve $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -mL (d) grafiği	34
Şekil 25.	3. Bileşiğin titrasyonundan elde edilen pH-mL (a) ve mV-mL (b) grafiği	36
Şekil 26.	3. Bileşiğin titrasyonundan elde edilen $\Delta E/\Delta V$ -mL (c), $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -mL (d) grafiği.....	37

Şekil 27.	4. Bileşiğin titrasyonundan elde edilen pH-mL (a) ve mV-mL (b) grafiği	39
Şekil 28.	4. Bileşiğin titrasyonundan elde edilen $\Delta E/\Delta V$ -mL (c), $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -mL (d) grafiği	40
Şekil 29.	5. Bileşiğin titrasyonundan elde edilen pH-mL (a) ve mV-mL (b) grafiği	42
Şekil 30.	5. Bileşiğin titrasyonundan elde edilen $\Delta E/\Delta V$ -mL (c), $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -mL (d) grafiği	43
Şekil 31.	6. Bileşiğin titrasyonundan elde edilen pH-mL (a) ve mV-mL (b) grafiği	45
Şekil 32.	6. Bileşiğin titrasyonundan elde edilen $\Delta E/\Delta V$ -mL (c), $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -mL (d) grafiği	46
Şekil 33.	7. Bileşiğin titrasyonundan elde edilen pH-mL (a) ve mV-mL (b) grafiği	48
Şekil 34.	7. Bileşiğin titrasyonundan elde edilen $\Delta E/\Delta V$ -mL (c), $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -mL (d) grafiği	49
Şekil 35.	8. Bileşiğin titrasyonundan elde edilen pH-mL (a) ve mV-mL (b) grafiği	51
Şekil 36.	8. Bileşiğin titrasyonundan elde edilen $\Delta E/\Delta V$ -mL (c), $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -mL (d) grafiği	52
Şekil 37.	9. Bileşiğin titrasyonundan elde edilen pH-mL (a) ve mV-mL (b) grafiği	54
Şekil 38.	9. Bileşiğin titrasyonundan elde edilen $\Delta E/\Delta V$ -mL (c), $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -mL (d) grafiği	55
Şekil 39.	10. Bileşiğin titrasyonundan elde edilen pH-mL (a) ve mV-mL (b) grafiği	57
Şekil 40.	10. Bileşiğin titrasyonundan elde edilen $\Delta E/\Delta V$ -mL (c), $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -mL (d) grafiği	58
Şekil 41.	11. Bileşiğin titrasyonundan elde edilen pH-mL (a) ve mV-mL (b) grafiği	60
Şekil 42.	11. Bileşiğin titrasyonundan elde edilen $\Delta E/\Delta V$ -mL (c), $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -mL (d) grafiği	61
Şekil 43.	12. Bileşiğin titrasyonundan elde edilen pH-mL (a) ve mV-mL (b) grafiği	63
Şekil 44.	12. Bileşiğin titrasyonundan elde edilen $\Delta E/\Delta V$ -mL (c), $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -mL (d) grafiği	64
Şekil 45.	13. Bileşiğin titrasyonundan elde edilen pH-mL (a) ve mV-mL (b) grafiği	66
Şekil 46.	13. Bileşiğin titrasyonundan elde edilen $\Delta E/\Delta V$ -mL (c), $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -mL (d) grafiği	67

Şekil 47.	14. Bileşiğın titrasyonundan elde edilen pH-mL (a) ve mV-mL (b) grafiği.....	69
Şekil 48.	14. Bileşiğın titrasyonundan elde edilen $\Delta E/\Delta V$ -mL (c), $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -mL (d) grafiği.....	70
Şekil 49.	1. Bileşiğın deneysel ve teorik pKa ile % bağıl hata değerlerinin karşılaştırılması.....	72
Şekil 50.	2. Bileşiğın deneysel ve teorik pKa ile % bağıl hata değerlerinin karşılaştırılması.....	73
Şekil 51.	3. Bileşiğın deneysel ve teorik pKa ile % bağıl hata değerlerinin karşılaştırılması.....	74
Şekil 52.	4. Bileşiğın deneysel ve teorik pKa ile % bağıl hata değerlerinin karşılaştırılması.....	75
Şekil 53.	5. Bileşiğın deneysel ve teorik pKa ile % bağıl hata değerlerinin karşılaştırılması.....	76
Şekil 54.	6. Bileşiğın deneysel ve teorik pKa ile % bağıl hata değerlerinin karşılaştırılması.....	77
Şekil 55.	7. Bileşiğın deneysel ve teorik pKa ile % bağıl hata değerlerinin karşılaştırılması.....	78
Şekil 56.	8. Bileşiğın deneysel ve teorik pKa ile % bağıl hata değerlerinin karşılaştırılması.....	79
Şekil 57.	9. Bileşiğın deneysel ve teorik pKa ile % bağıl hata değerlerinin karşılaştırılması.....	80
Şekil 58.	10. Bileşiğın deneysel ve teorik pKa ile % bağıl hata değerlerinin karşılaştırılması.....	81
Şekil 59.	11. Bileşiğın deneysel ve teorik pKa ile % bağıl hata değerlerinin karşılaştırılması.....	82
Şekil 60.	12. Bileşiğın deneysel ve teorik pKa ile % bağıl hata değerlerinin karşılaştırılması.....	83
Şekil 61.	13. Bileşiğın deneysel ve teorik pKa ile % bağıl hata değerlerinin karşılaştırılması.....	84
Şekil 62.	14. Bileşiğın deneysel ve teorik pKa ile % bağıl hata değerlerinin karşılaştırılması.....	85
Şekil 63.	1. Moleköl için çeşitli çözücü ortamlarında hesaplanan teorik pKa değerleri.....	88
Şekil 64.	2. Moleköl için çeşitli çözücü ortamlarında hesaplanan teorik pKa değerleri.....	89
Şekil 65.	3. Moleköl için çeşitli çözücü ortamlarında hesaplanan teorik pKa değerleri.....	90
Şekil 66.	4. Moleköl için çeşitli çözücü ortamlarında hesaplanan teorik pKa değerleri.....	91

Şekil 67.	5. Molekül için çeşitli çözücü ortamlarında hesaplanan teorik pKa değerleri.....	92
Şekil 68.	6. Molekül için çeşitli çözücü ortamlarında hesaplanan teorik pKa değerleri.....	93
Şekil 69.	7. Molekül için çeşitli çözücü ortamlarında hesaplanan teorik pKa değerleri.....	94
Şekil 70.	8. Molekül için çeşitli çözücü ortamlarında hesaplanan teorik pKa değerleri.....	95
Şekil 71.	9. Molekül için çeşitli çözücü ortamlarında hesaplanan teorik pKa değerleri.....	96
Şekil 72.	10. Molekül için çeşitli çözücü ortamlarında hesaplanan teorik pKa değerleri.....	97
Şekil 73.	11. Molekül için çeşitli çözücü ortamlarında hesaplanan teorik pKa değerleri.....	98
Şekil 74.	12. Molekül için çeşitli çözücü ortamlarında hesaplanan teorik pKa değerleri.....	99
Şekil 75.	13. Molekül için çeşitli çözücü ortamlarında hesaplanan teorik pKa değerleri.....	100
Şekil 76.	14. Molekül için çeşitli çözücü ortamlarında hesaplanan teorik pKa değerleri.....	101

TABLULAR DİZİNİ

Tablo 1.	1. Bileşiğinin titrasyonundan elde edilen değerlerin ortalaması.....	29
Tablo 2.	2. Bileşiğinin titrasyonundan elde edilen değerlerin ortalaması.....	32
Tablo 3.	3. Bileşiğinin titrasyonundan elde edilen değerlerin ortalaması	35
Tablo 4.	4. Bileşiğinin titrasyonundan elde edilen değerlerin ortalaması.....	38
Tablo 5.	5. Bileşiğinin titrasyonundan elde edilen değerlerin ortalaması.....	41
Tablo 6.	6. Bileşiğinin titrasyonundan elde edilen değerlerin ortalaması.....	44
Tablo 7.	7. Bileşiğinin titrasyonundan elde edilen değerlerin ortalaması.....	47
Tablo 8.	8. Bileşiğinin titrasyonundan elde edilen değerlerin ortalaması.....	50
Tablo 9.	9. Bileşiğinin titrasyonundan elde edilen değerlerin ortalaması.....	53
Tablo 10.	10. Bileşiğinin titrasyonundan elde edilen değerlerin ortalaması.....	56
Tablo 11.	11. Bileşiğinin titrasyonundan elde edilen değerlerin ortalaması.....	59
Tablo 12.	12. Bileşiğinin titrasyonundan elde edilen değerlerin ortalaması.....	62
Tablo 13.	13. Bileşiğinin titrasyonundan elde edilen değerlerin ortalaması.....	65
Tablo 14.	14. Bileşiğinin titrasyonundan elde edilen değerlerin ortalaması.....	68
Tablo 15.	1. Bileşiğin deneysel ve teorik pKa ile deneysel HNP (mV) değerleri.....	72
Tablo 16.	2. Bileşiğin deneysel ve teorik pKa ile deneysel HNP (mV) değerleri.....	73
Tablo 17.	3. Bileşiğin deneysel ve teorik pKa ile deneysel HNP (mV) değerleri.....	74
Tablo 18.	4. Bileşiğin deneysel ve teorik pKa ile deneysel HNP (mV) değerleri.....	75
Tablo 19.	5. Bileşiğin deneysel ve teorik pKa ile deneysel HNP (mV) değerleri.....	76
Tablo 20.	6. Bileşiğin deneysel ve teorik pKa ile deneysel HNP (mV) değerleri.....	77
Tablo 21.	7. Bileşiğin deneysel ve teorik pKa ile deneysel HNP (mV) değerleri.....	78
Tablo 22.	8. Bileşiğin deneysel ve teorik pKa ile deneysel HNP (mV) değerleri.....	79
Tablo 23.	9. Bileşiğin deneysel ve teorik pKa ile deneysel HNP (mV) değerleri.....	80
Tablo 24.	10. Bileşiğin deneysel ve teorik pKa ile deneysel HNP (mV) değerleri.....	81

Tablo 25.	11. Bileşimin deneysel ve teorik pKa ile deneysel HNP (mV) değerleri.....	82
Tablo 26.	12. Bileşimin deneysel ve teorik pKa ile deneysel HNP (mV) değerleri.....	83
Tablo 27.	13. Bileşimin deneysel ve teorik pKa ile deneysel HNP (mV) değerleri.....	84
Tablo 28.	14. Bileşimin deneysel ve teorik pKa ile deneysel HNP (mV) değerleri.....	85
Tablo 29.	Çalışılan on dört adet yeni perimidin türevi bileşiminin deneysel ve teorik pKa değerlerinin karşılaştırılması ve % hata değerleri.....	104

SEMBOLLER ve KISALTMALAR DİZİNİ

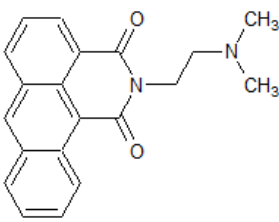
pKa	Asit iyonlaşma sabitinin eksi logaritması
pH	Hidrojen iyonlarının aktivitesinin eksi logaritması
T	Sıcaklık
I	İyonik şiddet
D	Dielektrik sabiti
Ka	Denge sabiti
SH ₂ ⁺	Liyonyum iyon
S ⁻	Liyat iyonu
DMSO	Dimetil Sülfoksit
THF	Tetrahidrofuran
a	İyonik türün aktivitesi
c	Konsantrasyon
f	Aktivite Katsayısı
HNP	Yarı Nötralizasyon Potansiyeli
DMF	Dimetilformamid
pKs	Otoprotoliz sabitinin eksi logaritması
A	Debye Hückel Parametresi
Z	Etkin Çekirdek Yükü

1. GENEL BİLGİLER

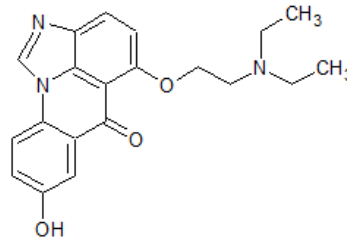
1.1. Giriş

İnsan sağlığında kimyasal, biyolojik ve radyoaktif etkilerin büyüklüğü korkutucu düzeydedir. Her geçen gün yeni hastalıkların ortaya çıkışı, var olan hastalıkların tedavisinde kullanılan ilaçların aktivitelerinin azalması ve bunların yanı sıra yaşam düzeyinin yükseliş taleplerinin karşılanması adına heterosiklik bileşiklerin önemi her geçen gün daha da artmaktadır. Özellikle ilaç ve boya endüstrisindeki vazgeçilmez yerleri, doğada bulunmalarının yanı sıra laboratuvarlarda sentetik yollarla da elde edilebilmeleri önemlerini daha da artırmıştır (Karaali, 2013).

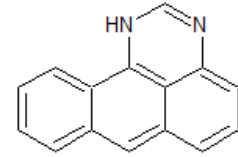
İlaçların yapısında bulunan, azot içeren kaynaşmış trisiklik ve tetrasiklik halkalı heterosiklik bileşikler, farmakolojik özelliklere sahip olmasından dolayı, ilaç kimyasının önemli bileşik sınıfını oluşturmaktadırlar. Bu önemli bileşik sınıfına, antikanser ilacı olarak kullanılan, kaynaşmış tetrasiklik sistemler başka bir söylemle polisiklik yapılardan meydana gelen (Şekil 1) azonafides, imidazoacridones, benzo[e]perimidinler örnek olarak verilebilir (Karaali, 2013).



azonafides



imidazoacridones

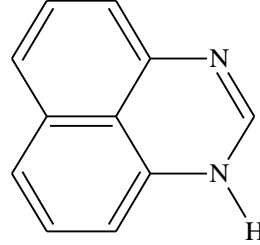


benzo[e]perimidin

Şekil 1. Antikanser ilacı olarak kullanılan bazı polisiklik yapılar

Ana yapısı perimidin çekirdeği taşıyan türevlere ait sentez çalışmaları 1908’li yıllarda başlamıştır. Sentezlenen genellikle aromatik aminler (1,8-naftalen diamin) ile karbonil grubu türevleri kondensasyona sokulmuştur. Perimidin ilginç bir maddedir. Çünkü bir çok önemli sınıfları üretilmektedir. Çoğu biyolojik aktivitede faydalı sonuçlar sergilemektedir. Perimidin bileşikleri heterosiklik sistemlerde birçok biyolojik aktivite gösterirler. Bu konuda ilk çalışma 1908 yılında Franz Sachs tarafından yapılmış

ve 1,8-naftalen diaminin formik asit, asetik asit, propiyonik asit veya bütirik asit ile 30 dakika geri soğutucu altında kaynatılarak, sırası ile perimidin, 2-metil perimidin, 2-etil perimidin ve 2-propil perimidin bileşikleri elde edilmiştir (Sachs, 1909).

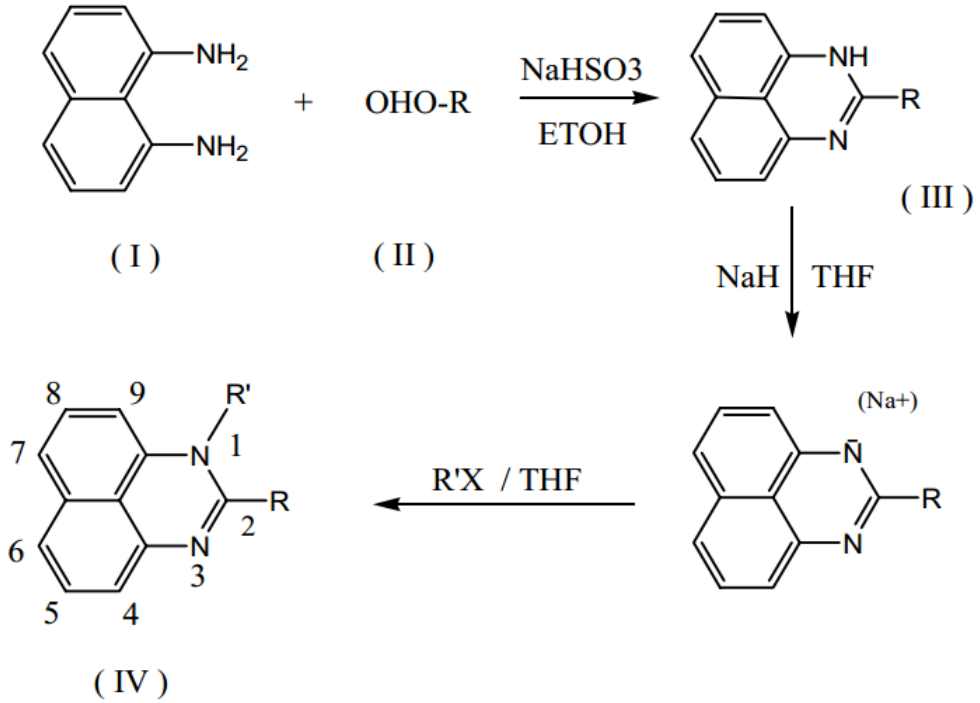


Şekil 2. 1H-Perimidin sistemi

1940 yılında E.C. Wagner, 1,8-naftalen diamini ile formik asidi, esterleştirme reaksiyonuna sokarak perimidin bileşimini elde etmiştir (Wagner, 1940). 1958 yılında Christoph S. Grundmann ve Alfred Kreutz Berger, striazinin süstitüe aminler ile reaksiyonu sonucu, heterosiklik bileşik verdiğini ortaya koymuşlardır. 7g etilen diaminin 3g S-triazini ile oda sıcaklığında karıştırılması ve üzerine NH₃ ilave edilmesiyle reaksiyon kendi kendine yürümüş sonra karışım soğutulup 2 saat 800°C'de kaynatılmış, bu süre sonunda ürün soğutulmuş, 2-imidazolin bileşiği çöktürülmüştür. Aynı yöntem ile perimidin bileşiği elde edilmiştir (Cristoph ve Grumann, 1958).

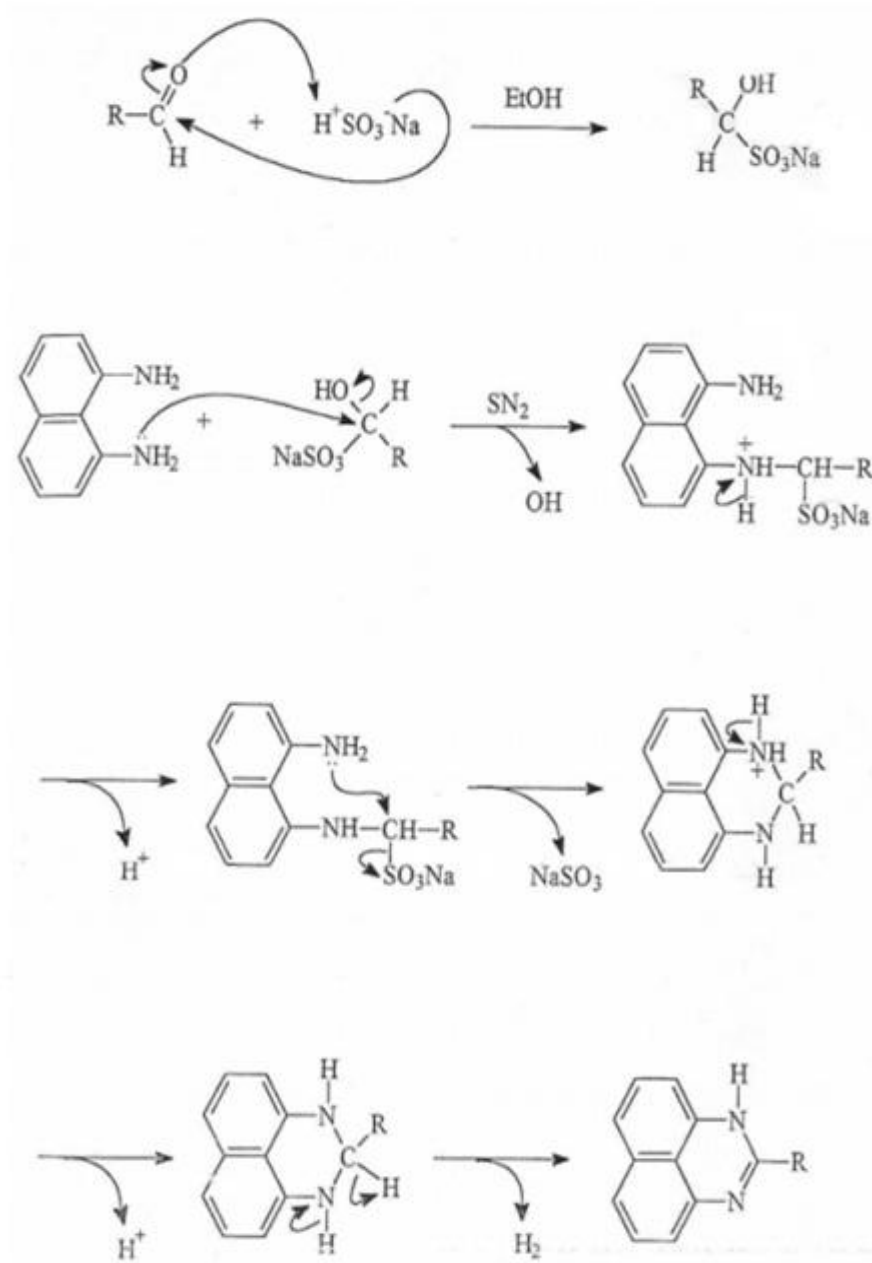
1967 yılında R. Barchet ve arkadaşları, 1,8-naftalen diaminden E+OCH : C [COOEt]₂ veya Et OCH = C [CN] COOEt ile, yüksek ekzotermik bir reaksiyon sonucu, perimidin bileşimini elde etmişlerdir (Barchet vd., 1967). 1973 yılında Pershin G.N. ve arkadaşları, perimidin ve 7 türevini hazırlayıp, bu bileşiklerin orta kuvvetli bakteriostatik (özellikle insan ve kümes hayvanları tüberkulozuna karşı) etkili olduğu kanıtlanmıştır. Ayrıca fungostatik etkilerinin olduğu fakat antiviral etkilerinin olmadığını açıklamışlardır (Pershin vd., 1973). 1976 yılında Drus Yatskaya S.K. ve arkadaşları, 1,2-dimetil-perimidini uygun bir aldehit (RCHO) ile reaksiyona sokarak, % 80-100 verimle vinil perimidin türevlerini sentezlemişler ve bu türevlerin G. Spumosa ajanı üzerindeki etkilerinin kısa olduğunu ortaya koymuşlardır. Ayrıca zehirliliklerini inceleyerek, 2-(2-fril) vinil perimidin adlı bileşiğin diğerlerinden daha zehirli olduğunu gözlemişlerdir (Drusvyatskaya vd., 1979).

1,8-naftalen diamininin p-triflorometil benzoil klorür ile reaksiyonu sonucu, 2-(p-trifloro fenil)-perimidin türevi hazırlamışlardır. Ayrıca 2-(4-triflorometil fenil)-perimidin türevinin, immün sistem üzerindeki baskılayıcı etkisi ve farelerde idrar yolu taşlarına karşı etkili olduğu ortaya koyulmuştur (Bu vd., 2004). Ayrıca perimidin nükleusu olan bileşimler antitümör (Katritzky vd., 1996) (Baguley vd., 1982), sitotoksik (Denny ve Baguley, 1987), anorektik (Denny vd., 1986) (Foye vd., 1986) ve CRF reseptör (kotropin serbest bırakma faktörü) ile antagonist (Atwill vd., 1984) (Herbert vd., 1987) faaliyetler göstermişlerdir. Perimidinin genel reaksiyon denklemi Şekil 3. ve Şekil 4.'de verilmiştir.



Şekil 3. Perimidinin genel reaksiyon denklemi

Hesap edilmiş miktarlarda sodyum bisüfit ve aldehit yeterli miktar etanol içinde 15-20 dakika kaynatılır. Reaksiyon karışımına hesaplanan miktarlarda 1,8-fenilen diamin ilave edilir, 3-5 saat geri soğutucu altında ısıtılıp karıştırılır. Reaksiyon sonunda balon içeriği kuruluğa kadar buharlaştırılır, kalıntı su ile yıkanır, süzülür, kurutulur ve butilasetatta kristallendirilir (Pop ve Catala, 1964).



Şekil 4. Perimidin' in reaksiyon mekanizması

1.2. İyonlaşma

Asit ve bazların iyonizasyonunun tarifinde Bronsted-Lowry teorisi en yaygın ve en kullanışlı olanıdır. Bu teoriye göre proton veren maddeler asit, proton alabilen maddeler ise bazdır (Savcı ve Şahin, 1998). Asit ve bazların iyonizasyonunun aynı skala

üzerinde gösterilmesi fikri ilk defa Bronsted tarafından dile getirilmiştir. Asitler için iyonizasyon şu şekilde ifade edilir.



İyonizasyon sabiti ise;

$$K_a = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{A}^-} / a_{\text{HA}} \quad (2)$$

şeklinde gösterilir. Burada kullanılan a ifadesi, her bir iyonik türün aktivitesini gösterir. Verilen bu denklemler her hangi bir sıcaklık için termodinamik iyonizasyon sabitleri olarak bilinirler. Bu sabitler konsantrasyondan bağımsızdır çünkü ifadelerdeki terimler aktivite cinsindedir. İyonizasyon sabitinin diğer bir ifade şekli ise konsantrasyon iyonizasyon sabiti olup, bu ifade de aktiviteler yerine konsantrasyon kullanılmaktadır. İyonizasyon sabitinin hesaplanmasında aktivitelere oranla konsantrasyon daha yaygın olarak kullanılmaktadır. Konsantrasyona göre iyonizasyon sabiti şu şekilde ifade edilir;

$$K_a = [\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-] / [\text{HA}] \quad (3)$$

Buradaki köşeli parantez iyonik türün konsantrasyonunu gösterir. Denklem genel olarak ise şu şekilde ifade edilmektedir;

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log [\text{A}^-] / \log [\text{HA}] \quad (4)$$

Herhangi bir çözeltilde çözünmüş olan maddenin iyonlarının aktivitesi ile konsantrasyonu arasında $a = f \cdot C$ şeklinde bir bağıntı vardır (Keskin, 1983). Buradaki a iyonun aktivitesi, C konsantrasyonu, f ise aktivite katsayısıdır. Yükü Z olan bir iyon için aktivite katsayısı seyreltik çözeltiler için Debye-Hückel denklemi ile verilir (Keskin, 1983).

$$-\log f = Az^2 I^{1/2} / (1 + I^{1/2}) - 0.1 z^2 I \quad (5)$$

Burada I, iyonik şiddet olup $I = \frac{1}{2}\sum (CZ^2)$ ifadesi ile verilir. Denklemdaki A'ya Debye Hückel parametresi denir. Bir değerli asit ve bazlar için iki sabit arasındaki fark çoğunlukla küçüktür. 0,010 M ve 0,001 M'lık bir konsantrasyonda hemen hemen hiç bir fark yoktur (Keskin, 1983).

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[A^-]}{[HA]} \quad (4)$$

denklemini daha kolay bir şekilde kullanabilmek için; Sabitler 0,010 M'dan daha düşük olmayan çözeltilerde tayin edilmiş olmalıdır. Sadece aynı değerlikli iyonlar kullanılmalıdır. Bir nötral molekülün aktivitesi, herhangi bir seyreltme nedeniyle konsantrasyonda olabilecek bir değişiklik ile önemli bir değişime uğramaz. H^+ iyonu konsantrasyonunu ölçmek yerine, H^+ iyonu aktivitesini (pH) ölçmek daha kolay ve iyi bir yoldur (Gündüz, 1999). Birçok madde suda çözüldükleri zaman suyun elektriksel iletkenliğini artırmazlar. Bunlar elektrolit olmayan maddeler olarak adlandırılırlar ve çözünme miktarlarıyla orantılı olarak suyun donma noktasını düşürürler. Eter, kloroform ve benzen elektrolit olmayan özellikteki maddelerdir. Diğer taraftan asitler, bazlar ve tuzlar, suda çözüldükleri zaman suyun elektriksel iletkenliğini artırır. Bu maddeler ise elektrolit maddelerdir (Berkem, 1994). Tuzlardan farklı olarak, birçok asit ve baz çözeltilerde tamamen iyonlaşmazlar. Kuvvetli asit ve bazlar (HCl ve NaOH gibi) 0-14 pH aralığında tamamen iyonlaşırlar. Fakat zayıf asitler ve bazlar kısmen iyonlaşırlar (Gündüz, 1999).

İyonizasyon sabiti asit ve bazların kuvvetini ölçmek için kullanılan bir terimdir (Albert ve Serjant, 1984). Bu terim sayesinde tüm asitler ve bazlar ayırt edilebilmekte, farkları değerlendirilebilmektedir. Böylece kıyas yapmaya ve nicel değerlendirmelere olanak sağlamaktadır. Organik bileşikler asidik veya bazik gruplar içerebilirler. Bu gruplar, bileşiğin kimyasal, fiziksel ve biyolojik özelliklerini tayin eder. Bu gibi bileşiklerde moleküler, anyonik, katyonik türlerin birbirlerine oranı pKa ile hesaplanabilir. Bu hesaplama; $(\text{baz}) / (\text{asit}) = 10^{\text{pH} - \text{pKa}}$ denklemi ile kolayca yapılabilir (Perrin vd., 1981) (Erdik, 1993). İyonizasyon sabitleri yardımıyla verilen herhangi bir pH'de, bir maddenin iyonlaşmasından oluşan değişik iyon türlerinin konsantrasyonları hesaplanabilir. Değişik iyon türleri değişik UV spektrumuna

sahiptirler ve sadece bunun bilinmesiyle önemli spektroskopik çalışmalar yapılabilir. Verilen bir maddenin iyonik türleri kimyasal ve biyolojik özelliklerinde olduğu gibi fiziksel özellikleri yönünden de farklıdır. İyonizasyon sabitleri, bir maddenin en az iyonlaştığı pH aralığını tanımlayarak, azami ürünün alınabileceği en iyi koşulları gösterir ve bu durum hazırlık kimyası için önemlidir (Albert ve Serjant, 1984). İyonizasyon sabitleri, yeni sentezlenmiş bir maddenin yapısını aydınlatmada kullanıldığı gibi erime noktası belli olmayan iki maddenin kesin bir şekilde tanınmasında da kullanılır (Perrin vd., 1981) (Ewing, 1975). Kimyasal olarak birbirine çok benzeyen maddelerin birbirinden ayırt edilmesi pKa yardımı ile yapılır.

İyonizasyon sabitleri nümerik olarak küçük ve kullanışsız sayılardır. Bu nedenle asit sabitlerinin eksi logaritmlarını (pKa) kullanmak daha pratiktir. 25°C'de suyun iyonları çarpımının eksi logaritmlarının toplamı 14.00'tür. Bu şu şekilde ifade edilebilir;

$$pK_a + pK_b = 14.00 \quad (6)$$

Bazlar için kullanılan pKb değerlerini pKa cinsinden ifade edilmesi bu denklemden yararlanılarak rahatlıkla bulunabilir. Bu bilgiler doğrultusunda; pKa değerleri asitlerin ve bazların kuvvetlerini karşılaştırmak için çok uygun bir yoldur. Bir asit ne kadar kuvvetli ise pKa'sı o kadar düşük, bir baz ne kadar kuvvetli ise pKa'sı o kadar yüksektir (Irving ve Rossotti, 1954).

1.2.1. İyonlaşma Sabitlerinin Tayininde Dikkat Edilecek Hususlar

İyonlaşma sabitlerini tayini amacıyla düzenlenen deneylerin hepsinde dikkat edilmesi gereken bazı pratik hususlar vardır. Bunlar kısaca şöyle özetlenebilir; Deneylerde en yüksek saflıkta maddeler kullanılmalıdır. Birçok maddenin bu deneylerde kullanılabilmesi için, genellikle, daha ileri bir saflaştırma yapılması gerekir. Çözücü, ölçümler sırasında fazlaca kullanıldığından saflığı önemlidir. Stok çözeltiler iyi kapatılmış kaplarda çalışma sıcaklığında saklanmalıdır. Bazik çözeltiler dışında kalan çözeltiler için, iyi kaliteli cam kaplar kullanılmalı ve bazik çözeltiler azot atmosferinde

polietilen veya teflon kaplarda saklanmalıdır. Işığa duyarlı maddeler ise, karanlıkta muhafaza edilmelidir. Stok çözeltilerin en az iki yöntemle analizlenmesi gerekir. Deneyler, her bir derişim değişkeni C_H , C_{HA} ve $[H]$ 'ın mümkün olduğu kadar geniş bir aralığını kapsayacak şekilde planlanmalıdır. Daima sonuçların tekralanabilir olduğundan ve çökmeye doğru bir gidiş olmadığından emin olunmalıdır. Ölçümler sabit sıcaklıkta yapılmalıdır. Sıcaklığın $\pm 0,10^\circ C$ 'lık bir doğrulukla kontrol edilmesi genellikle yeterlidir. $pH \geq 5,5$ olan çözeltilerde yapılan ölçümlerde çözeltiyi havanın CO_2 'den korumak için inert bir atmosfer altında çalışılmalıdır. Bu da, genellikle, saf azot kullanılarak sağlanır. İyi bir deneysel çalışma yapılmış olsa bile, uygun olmayan hesaplama yöntemleri kullanılmışsa, anlamsız sonuçlar elde edilir (Irving ve Rossotti, 1954).

1.2.1.1. İyonlaşmaya Çözücünün Etkisi

Su, kimyacılar için çok önemli bir çözücüdür. Çünkü kimyasal reaksiyonların çoğu sulu ortamda gerçekleşir. Dielektrik sabiti çözücü hakkında önemli bilgiler verir (Gündüz, 1999). Coulomb kanununa göre yükleri q_1 ve q_2 olan boşluktaki iki tanecik birbirinden r uzaklığında iseler bunların arasındaki kuvvet;

$$f = q_1 \cdot q_2 / r^2 \quad (7)$$

Bu iki tanecik herhangi bir ortamda olurlarsa aralarındaki kuvvet ortama bağlı olarak azalır. Ortamın etkisini gösterecek şekildeki denklem ise;

$$f = q_1 \cdot q_2 / D \cdot r^2 \quad (8)$$

Burada D'ye ortam faktörü veya dielektrik sabiti denir. D'nin değeri boşluk için 1, su için 80'dir. Buradan şunu anlarız; Su içinde her hangi bir madde (örn; NaCl) çözüldüğünde Na^+ ve Cl^- iyonları arasındaki çekim kuvveti bu bağıntıya göre 80 kez azalacağından iki zıt işaretli iyon birbirinden kendiliğinden ayrılır, yani iyonlaşır.

1.2.1.2. İyonlaşmaya Sıcaklığının Etkisi

İyonizasyon sabiti sıcaklıkla değişir. Karboksili asitler ve birçok asidin iyonizasyon sabiti hassas sıcaklık kontrolüne gerek kalmadan tayin edilebilse de karboksilik olmayan organik asitlerin pek çoğu sıcaklıkla değişebilir.

1.2.2. İyonlaşma Sabiti Tayin Yöntemleri

İyonizasyon sabitlerinin belirlenmesinde kullanılan 3 temel yöntem bulunmaktadır. Bunlar;

1. Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi (UV-VIS)
2. Potansiyometrik yöntem
3. Kapiler Elektroforez ile iyonizasyon

İyonizasyon sabitini tayin etmek için en uygun yöntem potansiyometrik titrasyon yöntemidir. Potansiyometrik yöntem bir iyonizasyon sabitinin tayini için 30-40 dakikaya ihtiyaç duyarken, UV spektroskopi yöntemi genellikle bir çalışma gününün tamamını kapsamaktadır. Bununla beraber UV spektroskopi yöntemi, cam elektrotunun çalışma sınırlarının dışında olan çok yüksek ve çok düşük pH aralıklarında ve özellikle çok az çözünen maddelerin iyonizasyon sabitlerinin tayini için uygundur. UV spektroskopi yöntemi sadece UV ve görünür ışığı absorbe eden maddeler için kullanılır. İyonik türler farklı dalga boylarında farklı absorpsiyon maksimumları göstermelidirler. İyonizasyon sabitinin potansiyometrik yöntemle tayininde numune tarafından bağlı olmayan H^+ iyonlarının ölçülmesine karşılık, spektroskopik yöntemde numune tarafından H^+ iyonlarının tutulduğu zamanki spektral kayma ölçülür (Perrin vd., 1981).

1.2.2.1. Spektroskopik Yöntem

Organik maddelerin spektroskopik analizi, absorplanan ışımının frekansının ve şiddetinin ölçülmesidir. Absorpsiyon spektrumlarının kaydedilmesi için kullanılan cihazlara spektrofotometre kısaca spektrometre denir. Tek veya çift ışımaya (ışın) demetli

olarak sınıflandırılır. Çift ışına demetli cihazlarda, kaynaktan çıkan ışına iki demete ayrılarak biri örnek çözeltinin bulunduğu hücreden, diğeri örneğin çözeltisinden geçirilir; sonra her ikisi, alıcıda toplanır ve toplam absorplama şiddetinden çözücünün absorplama şiddeti çıkarılarak örnek çözeltinin absorplama şiddeti kaydedilir. Böylece ışına kaynağından gelecek değişikliklerin etkisi yok edildiği gibi, örneğin analizi de bir işlem ile yapılmış olur.

1.2.2.2. Ultraviyole (Mor Ötesi)-Görünür Bölge Spektroskopisi

Ultraviyole ışınması, dalga boyu 10-400 nanometre olan ışımadır ve elektromanyetik spektrumda X-ışınları ve görünür bölge arasında bulunur. 10-200 nm bölgesine uzak mor ötesi ve 200-400 nm bölgesine mor ötesi denir. 400-800 nm arası görünür bölgedir. Mor ötesi ve görünür bölge spektroskopisi, elektronik spektroskopi olarak adlandırılır. Uzak mor ötesi bölgesinde hava da absorpsiyon yaptığından (içindeki su, oksijen, azot ve karbon dioksitten dolayı) uzak mor ötesi ışınmasının kullanıldığı spektroskopik analizleri vakumda yapmak gerekir. Diğer taraftan 300 nm'nin altında cam da soğurucu olduğundan spektroskopik analiz için kuvars hücreler kullanılır ve 200-300 nm bölgesine kuvars bölge denir. Görünür bölge elektromanyetik spektrumun 400-800 nm bölgesindedir. Çok halkalı aromatik hidrokarbonlar, serbest radikaller içeren bileşikler ve aşırı konjügasyon bulunan bileşikler, örneğin boyarmaddeler bu bölgede soğurma yaparlar. Bütün organik bileşikler mor ötesi ışınmasını absorplarlar, bununla beraber bir kısmı çok kısa dalga boylarında ışına yaptıklarından sadece 200 nm'den yukarıda absorpsiyon yapan organik bileşiklerin mor ötesi analizinin pratik değeri vardır (Erdik, 1993).

1.2.2.3. Ultraviyole Spektrumu Alma Tekniği

Ultraviyole analizi için, çoğunlukla kuvars (silika) hücreler kullanılır. Mor ötesi ölçümlerinin duyarlılıkla yapılabilmesi için, bir çift hücrenin tamamen aynı oluşu, her birini saf çözücü veya örnek çözeltiyle doldurarak referans ve örnek bölmelerine yerleştirmek ve mor ötesi spektrumunu almakla denir. Bu fark spektrumunun örnek ve referans bölmeleri boş olduğu zamanki çizgiden sapması, hücrelerin uyuşmazlığını

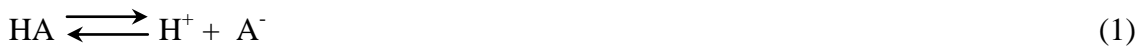
gösterir. Hücreler, bir defa böyle kalibre edilirse, her defasında örnek için aynı hücre kullanılmalıdır. Kullanılan hücrelerin optik yüzeylerinin korunmasına çok özen gösterilmelidir. El değmemeli ve silmek için mercek temizliğinde kullanılan kağıtlar kullanılmalı, kağıt mendil kullanmaktan kaçınılmalıdır. Hücrelerin doldurulması ve boşaltılması bir pipet yardımı ile yapılmalı ve hücreler hiçbir zaman içindekiler dökülerek boşaltılmamalıdır. Kullandıktan sonra hücrelerin su veya etanol ile çalkalanması temizlik için yeterlidir. Yüzeyleri çizilmiş veya kazınmış hücreler kullanılmamalıdır. Ultraviyole analizleri için kullanılacak bir çözücünün, spektrumu alınacak bileşik ile aynı bölgede absorpsiyon yapmaması gerekir. Çift ışına demetli spektrofotometreler, örnek çözeltinin absorpsiyonundan saf çözücünün absorpsiyonunu çıkararak örneğin absorpsiyonunu kaydederler. Görünür bölgede (400-700 nm) renksiz herhangi bir çözücü kullanılabilir. En iyisi spektroskopik saflıkta çözücü kullanmaktır.

Spektrofotometrik yöntemde aşağıdaki işlemler takip edilir;

1. Uygun bir stok çözeltinin hazırlanması, ve bunun uygun tamponlar içinde seyreltilmesi
2. Denge konumundaki iki iyon türüne ait saf spektrumun araştırılması
3. Tayin için uygun bir dalga boyunun seçimi (analitik dalga boyu)
4. pKa değerine yakın bir değer araştırılması
5. pKa değerinin gerçek değerinin tayini (Aibertve Serjant, 1984).

1.2.2.4. Ultraviyole Spektroskopi Yöntemiyle İyonizasyon Sabiti Tayini

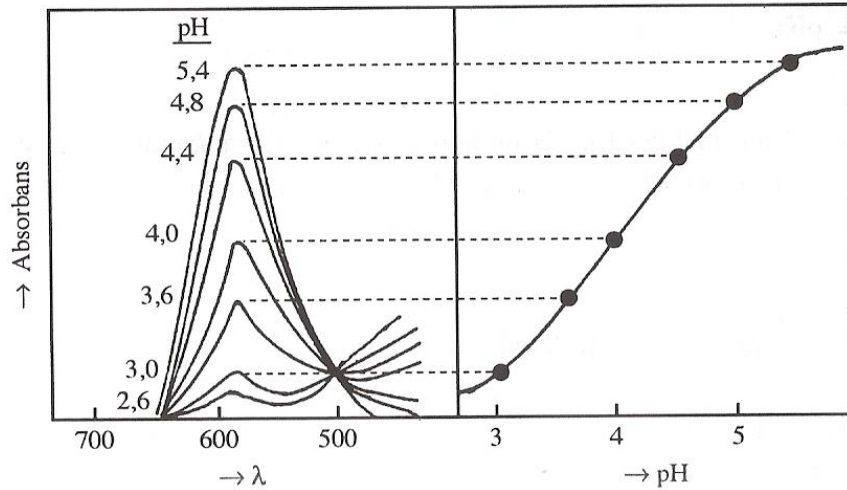
İyonizasyon sabitlerinin tayini, dengede bulunan türlerin oldukça farklı dalga boylarında absorpsiyon yapmaları prensibine dayanır (Erwing, 1975). Organik asit ve bazlar ortamın pH'sına bağlı olarak absorpsiyon spektrumları verirler. HA bir organik asit olduğuna göre çözeltisinde



dengesi kurulur. Bu dengeden de $K_a = [H^+].[A^-]/[HA]$ eşitliği yazılır. Eşitliğin her iki tarafının eksi logaritması alınırsa;

$$pH = pK_a + \log [A^-] / [HA] \quad (4)$$

denklemini elde edilir. Bu denklemde pH, [HA] ve [A⁻] bilirse, pKa dolayısıyla Ka değeri hesaplanabilir. Ancak, bu hesaplama üç bilinmeyeni ayrı ayrı tayin etmeden de yapılabilir. Yukarıda verilen denklemde [HA] = [A⁻] olduğunda, pKa = pH olur. Bundan yararlanılarak asitlik sabitinin değeri (Ka) bulunur. Bunun için absorpsiyonun pH ile değişmesinden yararlanılır (Gündüz, 1999). Her hangi bir bileşiğin pH'ya bağlı olarak verdiği spektrumlar ve bu spektrumlardan yararlanılarak çizilen pH-absorpsiyon grafiği çizilir (Şekil 5).



Şekil 5. Bir maddenin farklı pH değerlerindeki spektrumları ve bu spektrumlardan pH konsantrasyon grafiği çizilmesi ve pH değerinin hesaplanması

Grafikten de görüldüğü gibi pH-absorpsiyon grafiği S şeklindedir (bir sigmoiddir). Bu sigmoid dalgasının orta noktasında [HA] = [A⁻] 'dır. Sigmoidin orta noktasını bulabilmek için sigmoidin en düşük ve en yüksek absorpsiyonlarının belirlenmesi gerekir. Bu da pH ile absorpsiyonun artık değişmemesinden anlaşılır. Grafikte pH = 2,2 ve 2,6'da aynı ve en düşük, pH = 5,4 ve 5,8'de aynı ve en yüksektir. Bundan yararlanılarak pKa bulunur. Absorpsiyonun en küçük ve en yüksek değerleri arası bulunur. Bunun orta noktasından pH eksenine bir paralel çizilir. Bu doğrunun sigmoid eğrisini kestiği noktadan pH eksenine bir dikme indirilir. Dikmenin pH eksenine

üzerinde gösterdiği değer pKa'ya eşit olur. Çünkü absorpsiyonun yarısında $[HA] = [A^-]$ 'dır ve $\log [HA] / [A^-] = 0$ olur (Helmy 1997). Spektrofotometrik yöntemle pKa tayininde kullanılan bir başka yöntemde de seçilen bir dalga boyundaki

$$\log[(A-A_{\min})/(A_{\max}-A)] \quad (9)$$

değerleri karşılık gelen pH değerlerine karşı grafiğe geçirilir. Bu grafikten elde edilen eğrinin apsis eksenini kestiği yer direkt olarak pKa değerini verir (Irving ve Rossotti, 1954).

1.2.3. Potansiyometrik Yöntem

Potansiyometrik titrasyonlar çalışma ortamına bağlı olarak değişik şekillerde yapılır. Eğer tamamen sulu bir ortamda çalışılacaksa her reaktif ilavesinden sonra pH veya oluşturulan bir pilin potansiyeli ölçülür. Çalışma ortamının hiç su içermediği veya çok az su içerdiği durumlarda sadece potansiyel farkının ölçülmesi tavsiye edilir. Çünkü susuz ortamlarda, özellikle alkali bölgede pH ölçümleri hatalı sonuç verir. Potansiyometrik titrasyonlar, reaktifin her ilavesinden sonra potansiyel veya pH ölçülmesi üzerine kurulmuştur. Mekanik bir karıştırıcı ile iyice karıştırılan çözeltiliye prensip olarak reaktif, dönüm noktasından önce fazla fazla ilave edilir ve dönüm noktasına doğru reaktif ilavesi azaltılır. Dönüm noktasına yaklaşıldığı, her reaktif ilavesinden sonra ölçülen potansiyel veya pH' deki değişme miktarından anlaşılabilir. Dönüm noktasını kesin olarak bulabilmek için titrasyona dönüm noktasının ötesinde de bir süre devam edilir. Titrasyon hangi reaksiyona dayanırsa dayansın, reaktif özellikle dönüm noktası yakınında azar azar ilave edilir ve ölçümler bir kaç defa tekrarlanır. Reaktifin her ilavesinden sonra ölçülen potansiyel farklarının veya pH değerlerinin ilave edilen reaktifin mL değerlerine karşı grafiği çizilirse S şeklinde bir titrasyon eğrisi elde edilir.

Titrasyon eğrisinden son noktasının (dönüm noktası) bulunmasında aşağıdaki işlemler takip edilir;

1. Deneysel noktalara göre en yakın eğri çizilir
2. Eğrinin en dik teğeti çizilir
3. Teğetin başlangıç ve son noktalarının ordinatları çizilir
4. İki ordinatın orta noktasından son noktasının ordinatı çizilir. Son ordinatın eğriyi kestiği nokta son nokta dönüm noktasıdır.

1.2.3.1. Potansiyometrik Yöntemde pH Ölçümleri

Bir ortamda bulunan hidrojen iyonu konsantrasyonunu tayin etmek için iki elektroda ihtiyaç vardır (Berkem vd., 1994). Bunlar;

1. Cam elektrot
2. Hidrojen elektrot

Bu çalışmada kombine cam elektrot kullanılmıştır. Hidrojen iyonu aktivitesi ve dolayısıyla pH en iyi cam elektrotla tayin edilir. Bir cam elektrot kolaylıkla temin edilebilir ve uzun süre kullanılabilir. Böyle bir elektrotla kuvvetli yükseltgenler, kuvvetli indirgenler, gazlar (H_2S , AsH_3 gibi) ve proteinler yanında pH ölçülebilir. Hatta jel halinde bulunan ortamın bile pH'sı bu metot ile ölçülebilir. Son zamanlarda geliştirilen mikro cam elektrotlarla damla mertebesindeki bir çözeltinin pH'sını ölçmek mümkündür. Cam elektrot kullanılmasında şu noktalara dikkat edilmesi gerekir;

1. Cam elektrodun çözeltiye daldırılıp ölçüm yapılan kısmına elle dokunulmamalıdır. Elektrot pisetten fişkırtılan saf suyla yıkanmalıdır.
2. Cam elektrot derişik sülfürik, nitrik asit ve derişik alkalilere daldırılmamalıdır. Ayrıca mutlak alkoller su çekici maddelerden de sakınılmalıdır.
3. Cam elektrot pH 10'un üstünde olan çözeltilere daldırılmamalıdır.
4. Konsantrasyonu 0,1 moların üstünde olan asit çözeltilerinin pH'sı ölçülmez. Çünkü olduğundan daha fazla çıkar.
5. pH metre tampon çözeltilere karşı sık sık ayarlandığından, tampon çözeltinin çok iyi korunması gerekir.

6. Nötrale yakın çözeltilerin pH'sinin ölçülmesinde de dikkatli olmak gerekir. Çünkü, böyle çözeltilerde denge oldukça geç kurulur.

7. Cam elektrot uzun süre açıkta bırakılıp kurutulmamalıdır. Kurumuş bir elektrot kullanılmadan önce uzunca bir süre saf suya daldırılmalı ve su zaman zaman değiştirilmelidir. En iyisi elektrot kullanılmadığı zamanlarda 3 molar KCl ortamında muhafaza edilmelidir (Gündüz, 1999).

1.3. Susuz Ortam Çözücüleri

Susuz ortam çözücüleri genel olarak iki gruba ayrılırlar. Bunlar, Organik çözücüler ve Anorganik çözücülerdir.

1.3.1. Organik Çözücüler

Organik çözücüler hidrojen bağı durumuna göre Amfiprotik Çözücüler, Dipolar Aprotik Çözücüler ve İner Çözücüler olmak üzere üç gruba ayrılırlar.

1.3.1.1. Amfiprotik Çözücüler

Bu çözücüler hidrojen bağı akseptörü ve donörü olan çözücülerdir. Amfiprotik çözücüler kendiliğinden iyonlaşabilirler ve otoprotolize uğrarlar (Christion, 1977). Bu çözücüler üç grupta incelenir. Nötral Çözücüler; metanol, etanol ve glikol gibi küçük moleküllü alkollerdir. Bir alkol molekülü SH ile gösterilirse, kurulan denge ve sabiti aşağıdaki gibidir.



$$K_s = [SH_2^+].[S^-] \quad (11)$$

Reaksiyon sonucu meydana gelen SH_2^+ 'ya liyonyum iyonu, S^- 'ye de liyat iyonu denir. Liyonyum iyonu böyle bir çözücüde en kuvvetli brönsted asidi, liyat iyonu ise en kuvvetli brönsted bazıdır. Bundan hareketle çözündüğünde ortamın SH_2^+

konsantrasyonunu artıran maddeler brönsted asidi, S^- iyonu artıran maddeler de brönsted bazıdır.

Nötral çözücüler asitlere karşı hidrojen bağı akseptörü, bazlara karşı da hidrojen bağı donörü gibi davranırlar ve hidrojen bağı vererek onları çözmeye meyillidirler. Aynı eğilim, tuzlardaki katyon ve anyonlara karşı da vardır. Ancak tuzların böyle çözücülerdeki çözünürlüğü kısıtlıdır. Nötral çözücüler hem asitlerin, hem de bazların titrasyonunda kullanılabilir. Bu çözücülerden en çok 2-propanol ve tert-butanol kullanılır. Çünkü ikisinin de otoprotoliz sabiti çok küçüktür. Ancak *tert*-butanolün donma noktasının yüksek olması gibi bir sakıncası vardır. *Tert*-butanol iyi bir hidrojen bağı akseptörü ve donörü olduğundan içindeki reaksiyonlarda homokonjugasyona pek rastlanmaz. Bu nedenle karboksilli asit ve fenol karışımlarının titrasyonlarında da kullanılabilir. Nötral çözücülerde dielektrik sabiti büyükçe olan alkollerde, suda olduğu gibi iyonlaşma ve disosiyasyon aynı anlama gelir (konjugasyon olmaz). Başka bir deyişle böyle çözücülerde iyon kümeleri veya iyon çiftleri meydana gelmez.

Protojenik Çözücüler ise, asetik asit, formik asit gibi küçük moleküllü karboksilli asitlere protojenik çözücüler denir. Bu çözücüler iyi birer hidrojen bağı donörü fakat kötü birer hidrojen bağı akseptörüdürler. Bu nedenle çok bazik maddeleri çözmek ve titre etmek için kullanılır. Asetik asit özellikleri en iyi incelenen çözücülerden biridir. Dielektrik sabiti 6 olduğundan iyonlar arası reaksiyonlar için pek uygun bir ortam değildir. Asetik asit, asitler için iyi bir farklıdır. Formik asitte dielektrik sabiti büyük olduğundan içinde çözünen asitler büyük oranda disosiyasyona uğrar. Ancak titrasyonlarda titrasyon eğrilerinin sıçrama aralıkları çok dardır. Bu nedenle dönüm noktasının tayini çok zordur. Bu çözücülerde iki dönüm noktası elde etmek mümkün değildir.

Protofilik çözücüler kuvvetli hidrojen bağı akseptörü, zayıf hidrojen bağı donörüdür. Buna etilendiamin, butilamin, tetrametilguanidin gibi çözücüler örnek olarak verilebilir. Bunlardan en çok kullanılan etilendiamindir, bazik özelliği oldukça büyük olması nedeniyle asitleri dengeler. Tetrametilguanidin oldukça bazik bir çözücüdür. Asit

karışımları için kullanılır. Ancak havadan nem ve karbondioksit çekmesi gibi istenmeyen özellikleri vardır.

1.3.1.2. Dipolar Aprotik Çözücüler

Hidrojen bağı akseptörüdür. Dipol olan ve asit özelliği göstermeyen çözücülerdir. Dipol momentlerinin büyük olmasıyla inert çözücülerden ayrılır. Bu çözücüler liyonyum iyonu verdikleri halde liyat iyonu vermezler. Dipolar aprotik çözücüler protofilik çözücüler ve profobik çözücüler olmak üzere iki gruba ayrılır.

Protofilik çözücülerden en çok kullanılanı dimetil sülfoksittir (DMSO). DMSO alkali metallere tuz vermesi ve çözücünün proton donör özelliğinin ortaya çıkmasıyla son yıllarda amfiprotik çözücüler arasında yer almaya başlamıştır. DMSO bazik özelliği sudan kuvvetli olduğundan ve otoprotoliz sabiti küçük olduğundan içinde çok zayıf asitler ve asit karışımları titre edilebilir. Ayrıca cam elektrot üzerinde etkisi olmadığından potansiyometrik titrasyonlarda tercih edilir. DMSO'nun bazikliği su ile kıyaslanabilir. *N,N*-dimetilformamid'den az daha kuvvetlidir. DMSO, *N,N*-dimetilformamid gibi bazı asitleri farklandırma etkisi gösterir. DMSO'nun homokonjugasyon eğilimi *N,N*-dimetilformamid'den biraz daha zayıf olarak bulunmuştur (Chmurzynski ve Warnke, 1993). *N,N*-dimetilformamid asit ve asit karışımlarının titrasyonunda çok kullanılan bir çözücüdür. Çok az da olsa asidik disosiasyon özelliği gösterir. Fakat oluşan liyat iyonu dayanıklı değildir. Bu nedenle dipolar aprotik çözücüler içinde yer alır. Alkali ve amonyum klorürler hariç birçok tuz *N,N*-dimetilformamid'de kolayca çözünür. Klorürlerin çözünmemesinin nedeni klorürle hidrojen bağı vermemeleridir. *N,N*-dimetilformamid zayıf asidik ve nispeten kuvvetli bazik bir aprotik protofilik çözücüdür. Asitlere karşı farklandırma özelliği gösterir. Yüksüz asitler ile "sert" anyonlar bu çözücüde sudan daha zayıftır.

Aprotik protofilik çözücülerde homo ve heterokonjugasyon sabitleri profobik çözücülerden çok daha küçüktür. Bu nedenle hidrojen bağı donör ve akseptör özelliğinin titrasyon eğrisinin keskinliği üzerine etkisi protofilik çözücülerde profobik çözücülerden çok daha küçüktür (Wrobel vd., 2000).

Protobik çözücülerden asetonitril sudan daha az asidik ve baziktir. Bunun nedeni otoprotoliz sabitinin küçüklüğüdür. Asetonitril için otoprotoliz denge sabiti yaklaşık 10-33 civarındadır. Çözücünün çok geniş potansiyel çalışma aralığı vardır. Bu nedenle bazları ve asitleri titre etmek için iyi bir çözücüdür.

1.3.1.3. İnert Çözücüler

Oda sıcaklığında sıvı olan hidrokarbonlarla bunların halojenlenmesiyle meydana gelen ve oda sıcaklığında sıvı olan hidrokarbon türevlerine inert çözücüler denir. Bu çözücüler asidik ve bazik grup ihtiva etmediğinden dielektrik sabitleri ve dipol momentleri çok küçüktür. İnert çözücüler çok zayıf hidrojen bağı akseptörüdür, donörlükleri çok daha zayıftır. Buna rağmen çözücülere mutlak anlamda inert demek doğru değildir. Benzen molekülü üzerine yapılan çalışmalarda benzen buharlarının dimer halde olduğu ortaya konmuştur. Buna göre benzen molekülü başka benzen molekülü ile etkileştigiğine göre başka bir asit veya baz ile de dimerleşebilir.

Çözücünün polaritesi kadar afinitesi veya başka bir deyişle çözücünün proton donör ve proton akseptörlüğü özellikle önemlidir. Bunun yanında maddenin iyonlaşma derecesi çözücünün dielektrik sabitine bağlıdır. Ortamın dielektrik sabiti yüksekse kuvvetli iyonlaşma, dielektrik sabiti düşükse daha az iyonlaşma görülür. Ortamın dielektrik sabiti, farklı polaritedeki çözücülerin tam olarak oranı ile değişebilir. Aynı zamanda çözünen asitlerin ve bazların kuvvetini değiştirebilir. Çözme kapasitesinin artması, titrasyon esnasında indikatör renk değişiminin keskinliğinin artması ve daha uygun asit-baz titrasyon eğrisi vermesi nedeniyle çözücü karışımları tek çözücüden daha kullanışlıdır (Huber, 1967). Saf aprotik çözücüler genel olarak asitler ve bazları yeterince çözmezler. Aprotik-amfiprotik çözücü karışımının birçok uygulama alanı vardır. Seviyelenmeyen aprotik çözücü ile çözme gücü olan amfiprotik çözücü karışımı kullanılması başarılı sonuçlar verebilir.

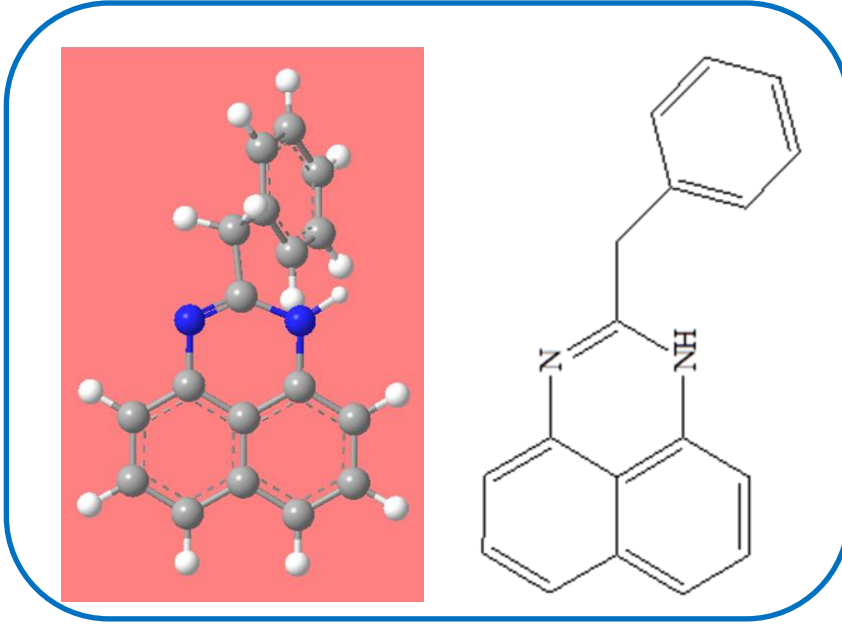
1.3.2. Anorganik Çözücüler

Bu çözücülere Brönsted asit-baz reaksiyonlarından çok Lewis asit-baz reaksiyonlarında rastlanır. Analitik amaçlı kullanımları çok sınırlıdır. Çünkü bunlar çoğunlukla çok aşındırıcı, toksik, hava nemine ve oksijene karşı çok duyarlıdır. Asit-baz titrasyonları açısından önemli çözücülere fosforoksi klorür, arsenik triklorür, sıvı kükürt dioksit gibi örnekler verilebilir (Gündüz, 1988).

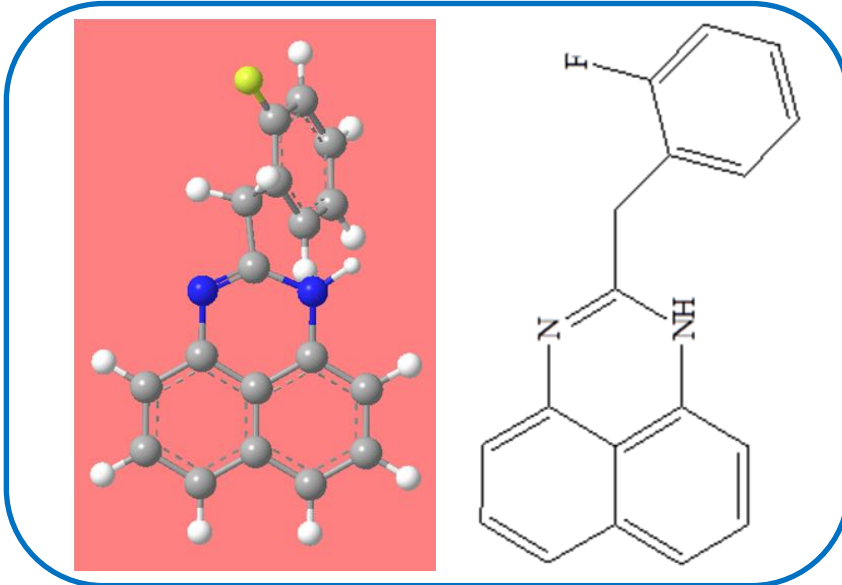
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Deneyleerde Kullanılan Materyaller

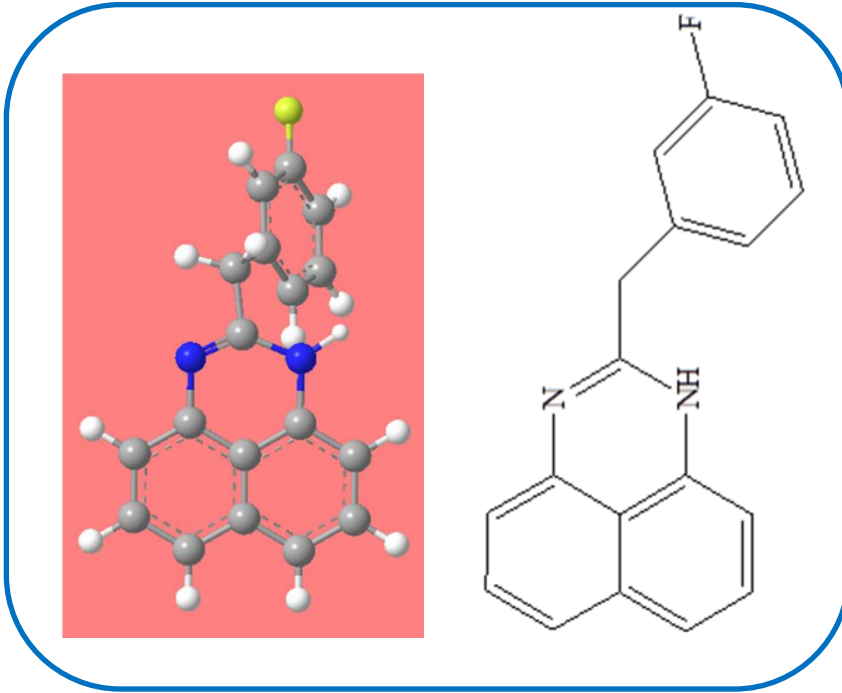
2.1.1. Çalışılan Moleküller



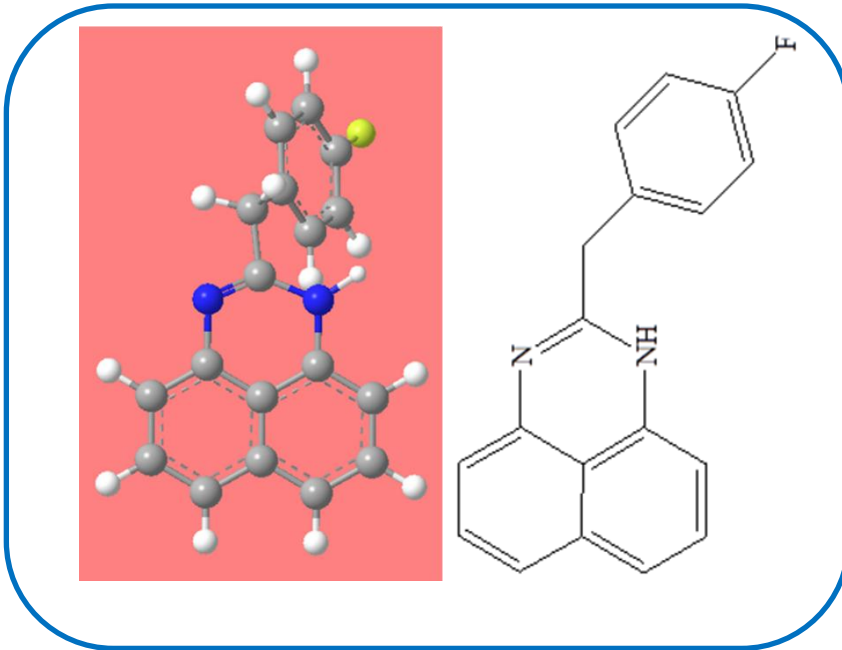
Şekil 6. Çalışılan 1. Molekül (2-benzil-1*H*-perimidin)



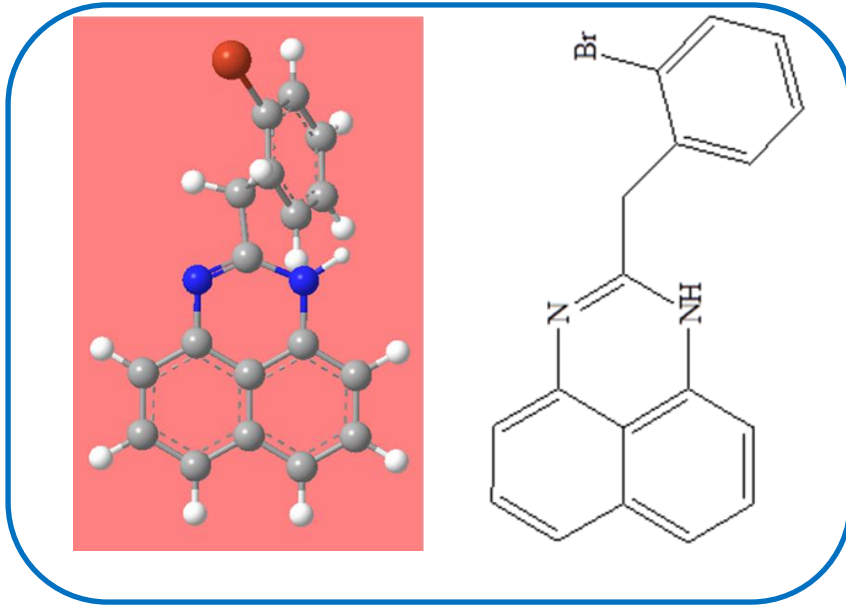
Şekil 7. Çalışılan 2. Molekül (2-(2-florobenzil)-1*H*-perimidin)



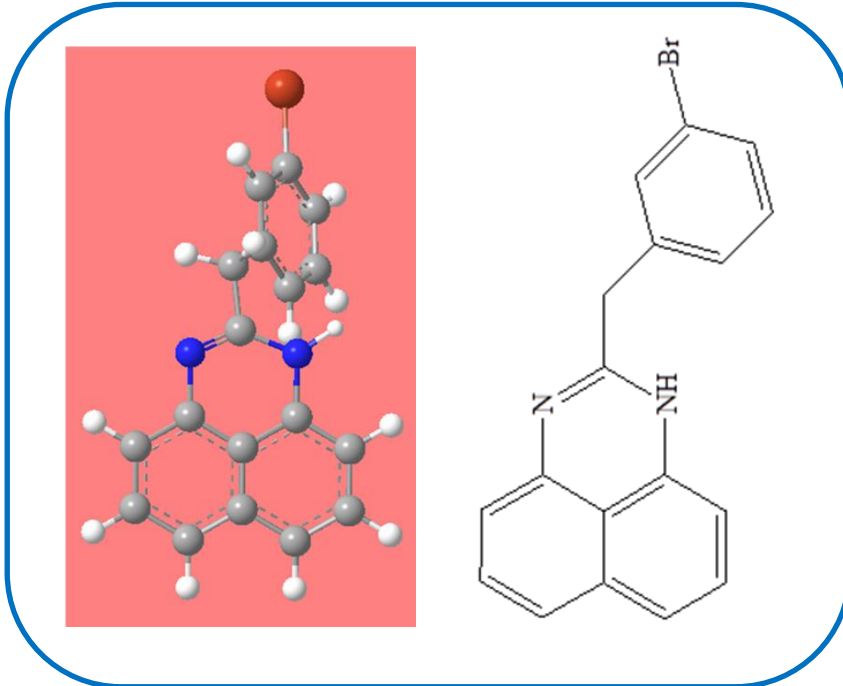
Şekil 8. Çalışılan 3. Molekül (2-(3-florobenzil)-1H-perimidin)



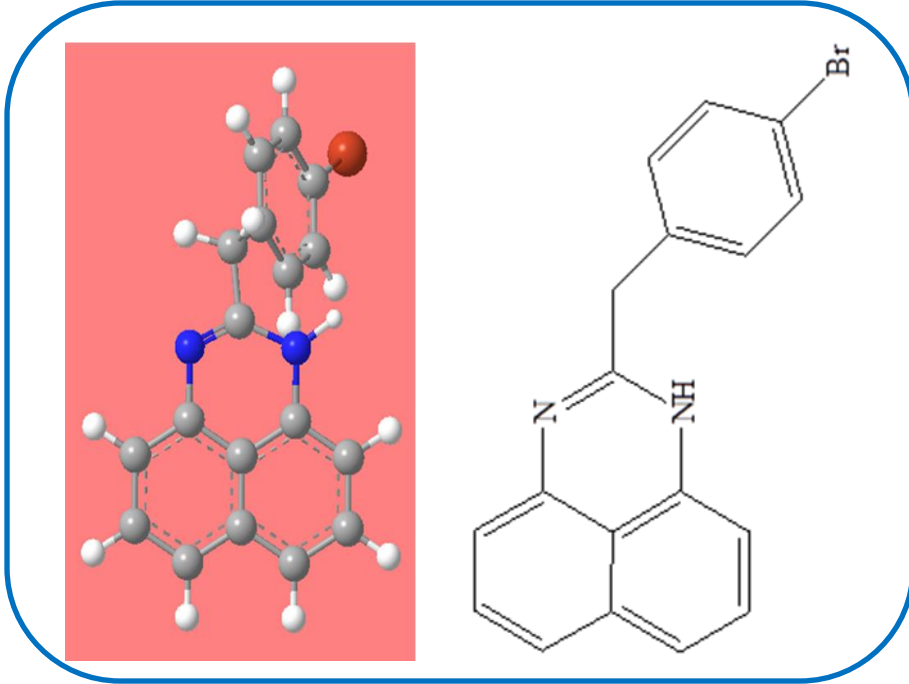
Şekil 9. Çalışılan 4. Molekül (2-(4-florobenzil)-1H-perimidin)



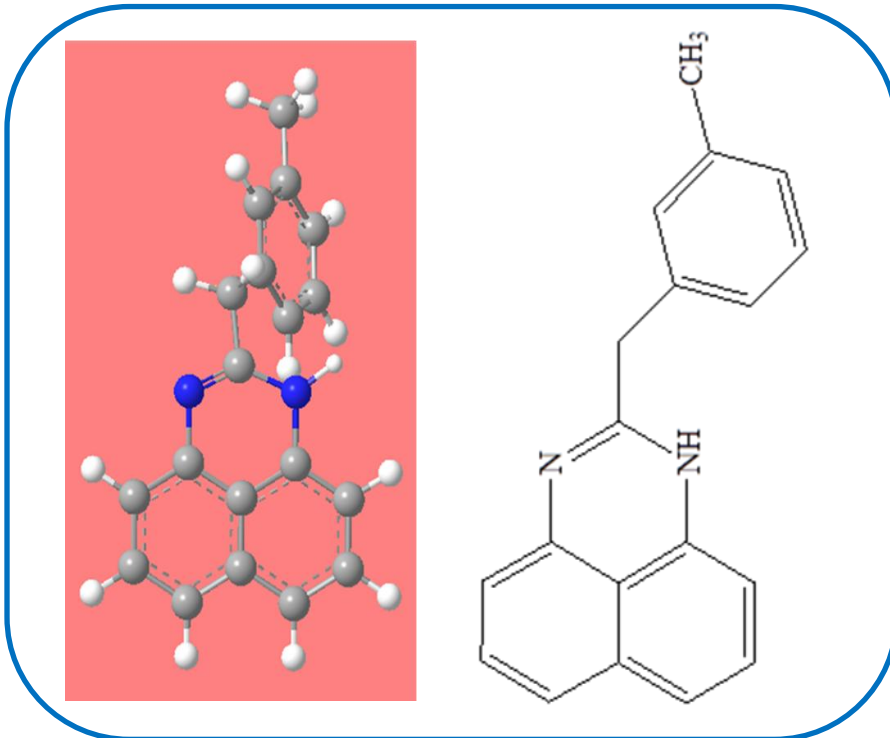
Şekil 10. Çalışılan 5. Molekül (2-(2-bromobenzil)-1H-perimidin)



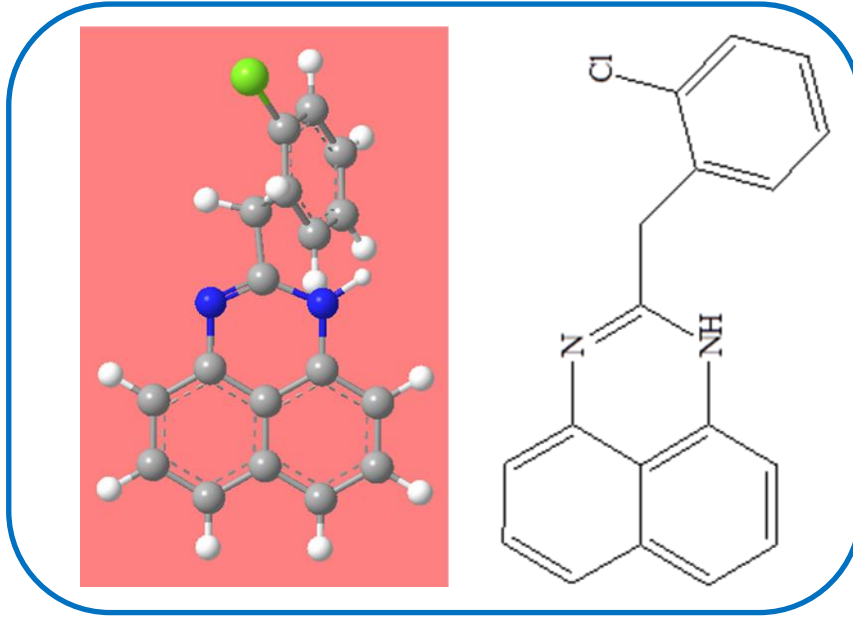
Şekil 11. Çalışılan 6. Molekül (2-(3-bromobenzil)-1H-perimidin)



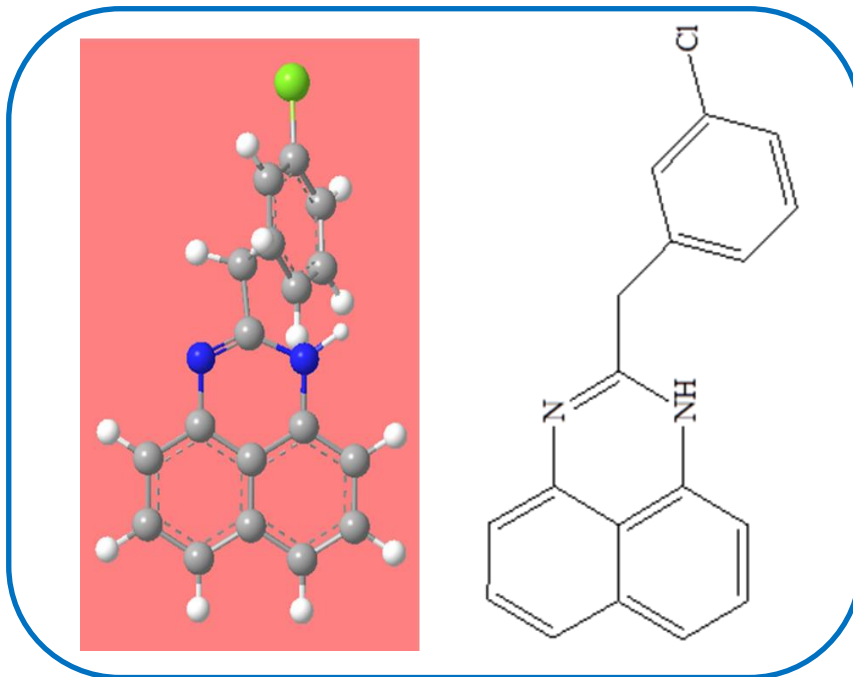
Şekil 12. Çalışılan 7. Molekül (2-(4-bromobenzil)-1H-perimidin)



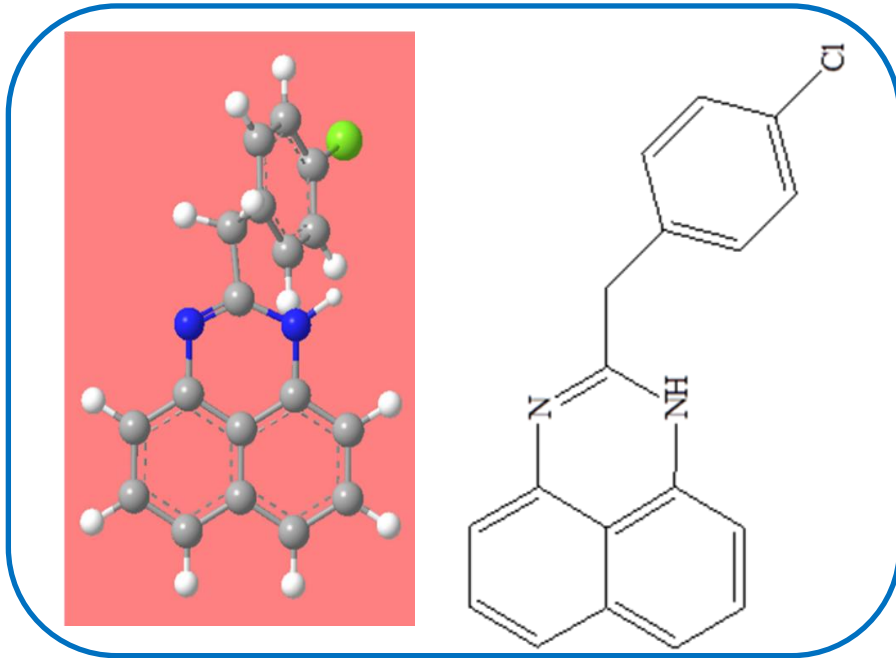
Şekil 13. Çalışılan 8. Molekül (2-(3-metilbenzil)-1H-perimidin)



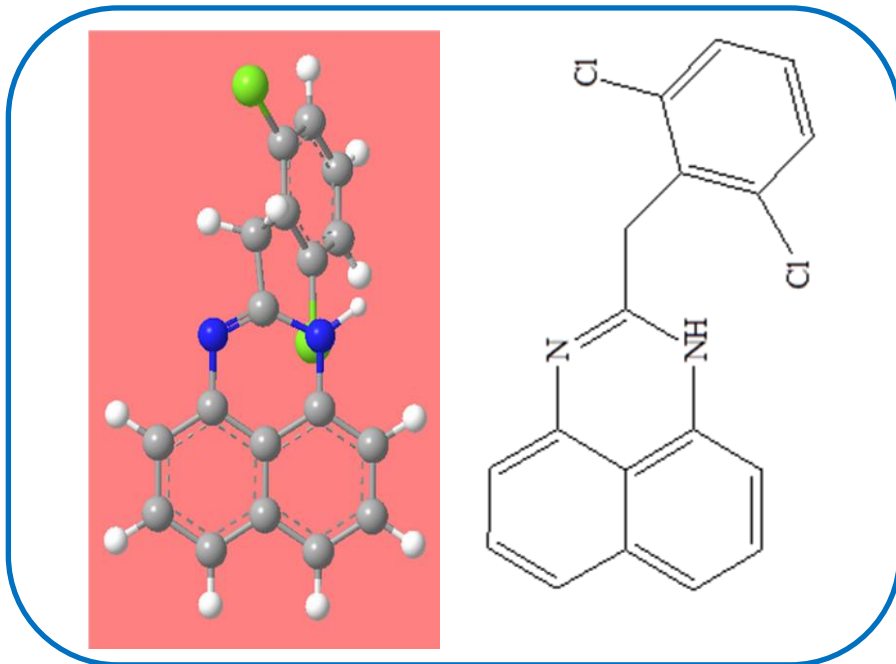
Şekil 14. Çalışılan 9. Molekül (2-(2-klorobenzil)-1*H*-perimidin)



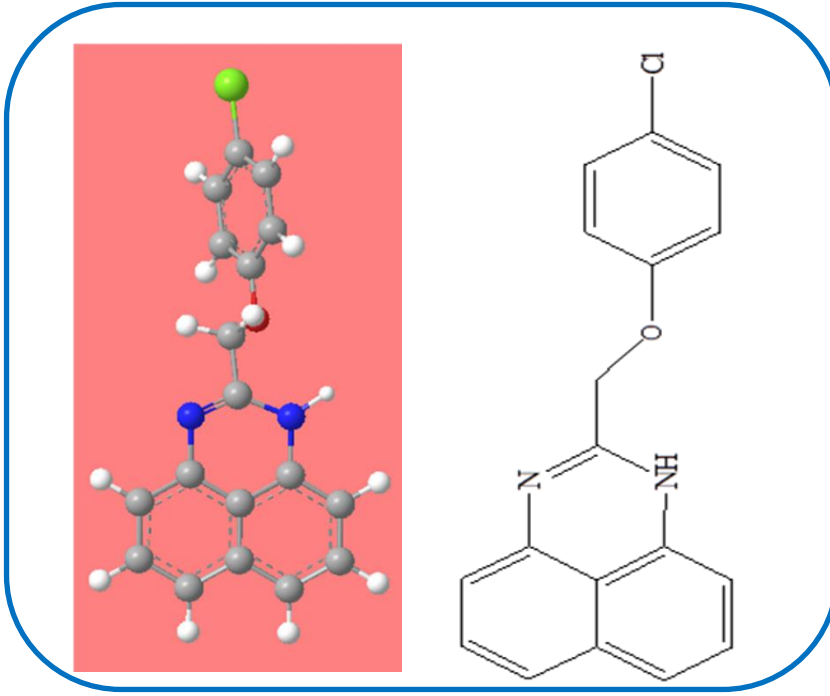
Şekil 15. Çalışılan 10. Molekül (2-(3-klorobenzil)-1*H*-perimidin)



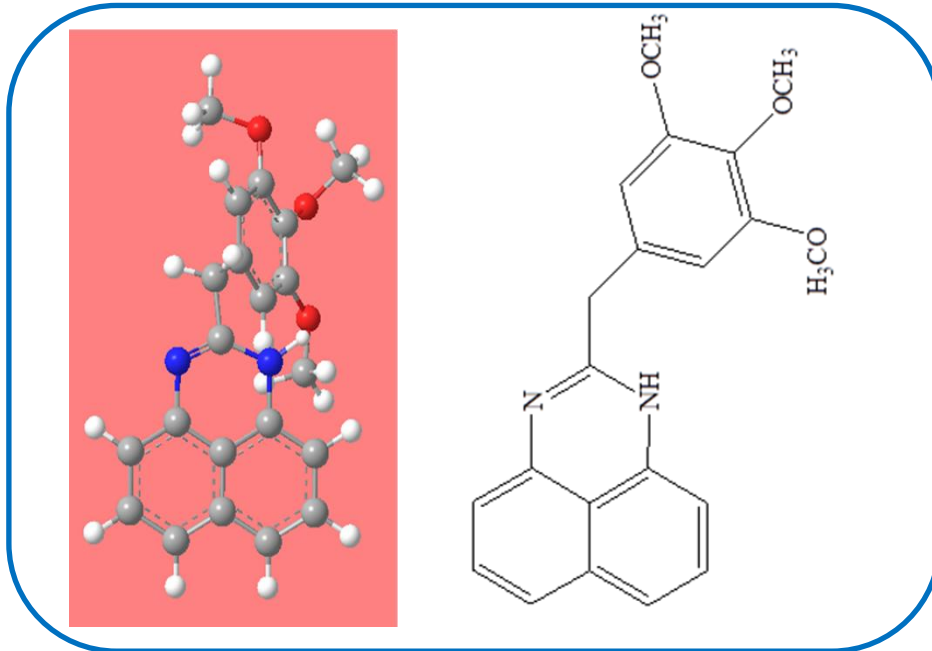
Şekil 16. Çalışılan 11. Molekül (2-(4-klorobenzil)-1*H*-perimidin)



Şekil 17. Çalışılan 12. Molekül (2-(2,6-diklorobenzil)-1*H*-perimidin)



Şekil 18. Çalışılan 13. Molekül (2-((4-klorofenoksi)metil)-1H-perimidin)



Şekil 19. Çalışılan 14. Molekül (2-((3,4,5-trimethoksibenzil)-1H-perimidin)

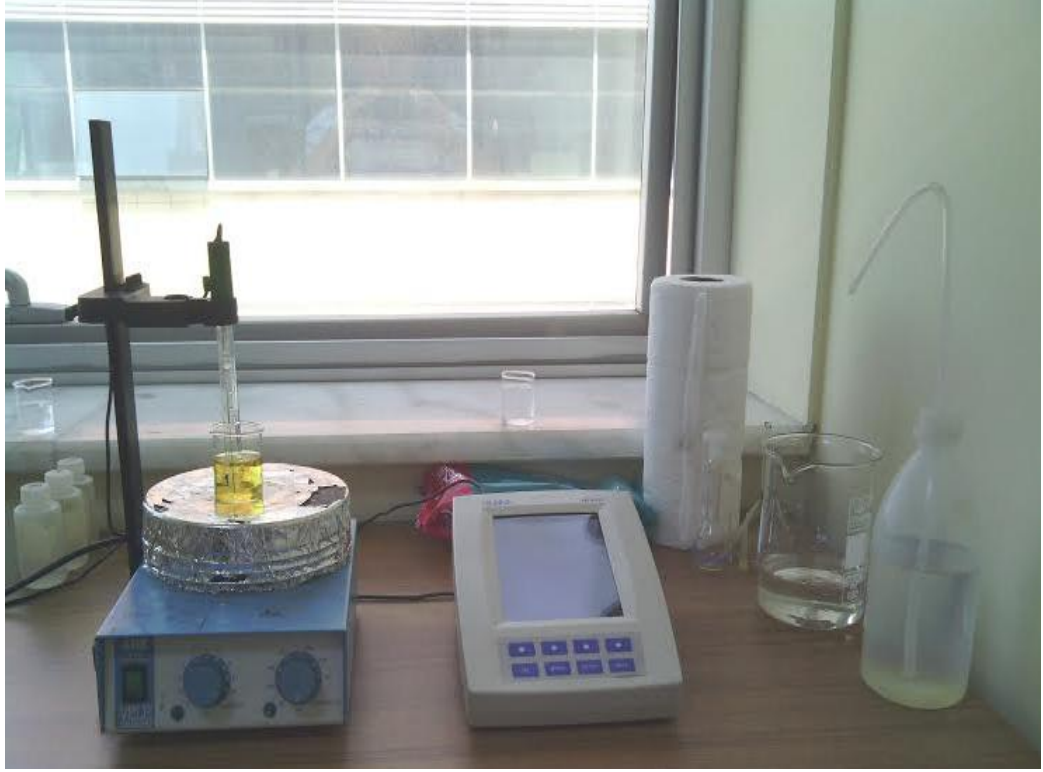
On dört farklı perimidin türevi bileşiğin pKa değerleri susuz ortamda potansiyometrik titrasyon yöntemi ile yarı-nötralizasyon metoduna göre tayin edildi. Asidik iyonlaşma sabiti değerleri hesaplanan moleküller, yukarıda açık yapıları ile birlikte verilmiştir. Bu moleküller Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Organik Kimya Araştırma Laboratuvarı'nda sentezlenmiş ve yayınlamıştır (Karaali, 2013).

2.1.2. Çözücüler ve Titrant

On dört farklı perimidin türevi bileşiğin asidik iyonlaşma sabiti değerlerinin tayininde, susuz ortam çözücülerinden 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid (DMF), *tert*-butanol ve asetonitril kullanıldı. Bu çözücülerin seçiminde, titrant ve moleküllerin çözücü içerisinde iyi çözünmeleri, çözücülerin sağladığı geniş potansiyel aralığı, literatürde bu konuda yapılan çalışmalarda en çok kullanılan çözücüler içerisinde yer alması, atmosfer şartlarında çalışma imkânı, etkin rol oynamıştır. Titrant olarak, susuz ortam titrasyonlarında kullanılan tetrabutylamonyum hidroksit (TBAH)'in 2-propanoldeki standart 0.100 N'lik çözeltisi seyreltilerek 0.050 N'lik çözeltisi kullanıldı. Bu çalışmada kullanılan çözücülerin hepsi Merck firmasından temin edildi.

2.1.3. Cihazlar

Yapılan çalışmada Orion 420A Model pH Metre kullanıldı. Bu pH metre yardımıyla, pH ölçümlerinde ± 0.01 hassasiyette, mV ölçümünde ± 0.1 'lik hassasiyette yapıldı. Elektrot olarak sağladığı büyük avantajlar nedeniyle kombine pH elektrotu tercih edildi. Titrasyonlarda 50 μ l lik mikropipet kullanıldı. Deney düzeneği Şekil 30'da verilmiştir.



Şekil 20. Potansiyometrik titrasyon deney düzeneği

2.2. Hazırlanan Çözeltiler

On dört farklı perimidin türevi bileşiğin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M 100 mL'lik çözeltileri hazırlandı. Titrant olarak kullanılan

TBAH'ın 2-propanoldeki 0.100 N'lik standart çözeltisinden seyreltilerek 0.050 N 250 mL'lik çözeltisi hazırlandı.

2.3. Deneyin Yapılışı

Potansiyometrik titrasyon için gerekli çalışma düzeneği laboratuvar ortamında hazırlandı. pH metre pH 4, 7 ve 10 tamponlar yardımıyla kalibre edildi. Bütün çalışmalar 25°C 'de yapıldı. Perimidin türevlerinin hazırlanan 10^{-3}M 'lık çözeltisinden 17 mL beher içine alındı. Çözelti manyetik karıştırıcıyla karıştırılarak homojen hale getirildikten sonra mikropipet yardımıyla karışmakta olan asit çözeltisine her defasında 0.05 mL 0.05 N'lik TBAH'ın 2-propanoldeki çözeltisi ilâve edildi. Yapılan bu ilâveden sonra sabitleşen pH ve mV değerleri pH metreden okundu.

2.4. Asitlik Sabitlerinin Tayini

2.4.1. Yarı Nötralizasyon Metodu

Yarı nötralizasyon metodu pK_a 'nın belirlenmesinde çok kullanılan pratik ve kolay bir yöntem olmasından dolayı çok tercih edilen bir yöntemdir. Deneysel sonuçlarda titrant hacmine karşılık olan pH ve mV değerleri okunarak bu değerlere göre titrasyon grafiği çizildi. Bunların yanında $\Delta E/\Delta V$ (birinci türev titrasyon eğrisi), $\Delta^2 E/\Delta V^2$ (ikinci türev titrasyon eğrisi) ve $\Delta V/\Delta E$ titrasyon eğrileri çizildi. Çizilen grafiklerden dönüm noktaları bulundu. Dönüm noktaları ilâve edilen titrant hacmine (mL) karşılık mV değerindeki en büyük sıçramanın olduğu noktalardır. Yukarıda sözünü ettiğimiz birinci ve ikinci türev yardımıyla tespit edilen dönüm noktaları teyit edildi ve yarı nötralizasyon noktaları belirlendi. Henderson–Hasselbalch eşitliğine göre zayıf asit ve bazların yarı nötralizasyon noktalarındaki pK_a değerleri pH değerlerine eşit olduğu için pH değerleri pK_a değerleri olarak kabul edildi.

Bu çalışmamızda, her bir titrasyon üçer kez yapıldı ve bu üç deney için elde edilen pK_a ve HNP değerleri için ortalama değerleri hesaplandı.

2.4.2. Online Hesaplama Programları

Günümüzde online pK_a hesaplaması yapan bir çok bilgisayar programı mevcuttur. Farklı farklı çalışma prensiplerine dayalı olarak çalışan bu programlar artık günümüzde deneysel veriler ile karşılaştırma yapmak için daha yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu tez çalışmamızda teorik pK_a 'ların hesaplanmasında SPARC bilgisayar programını kullandık. Bu program, termodinamik döngü içerisinde yer alan reaksiyonların serbest enerji değişimleri üzerinden sıvı fazda cereyan eden iyonlaşma reaksiyonunun serbest enerji değişimini hesaplar (Sardohan, 2009). Günümüzde çeşitli molekül orbital modellemeleri üzerinden daha ayrıntılı ve daha karmaşık bilgisayar programları ile teorik hesaplamalar yapılmaktadır. Bunlar içerisinde SPARC bilgisayar programı hem kullanım kolaylığı ve hem de basitliği bakımından uygulanabilirliği çok kolay olan bir

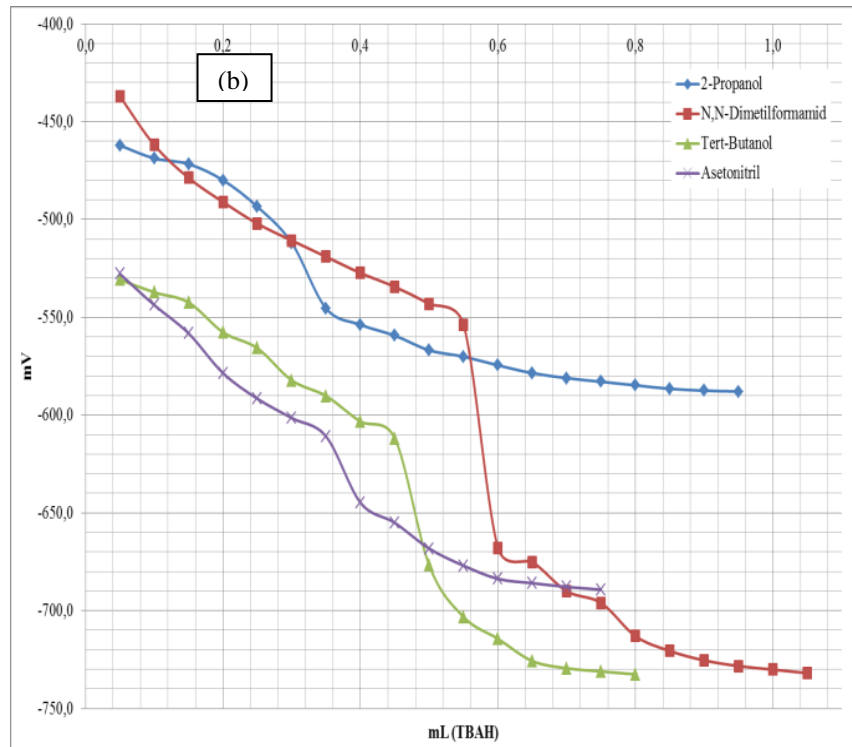
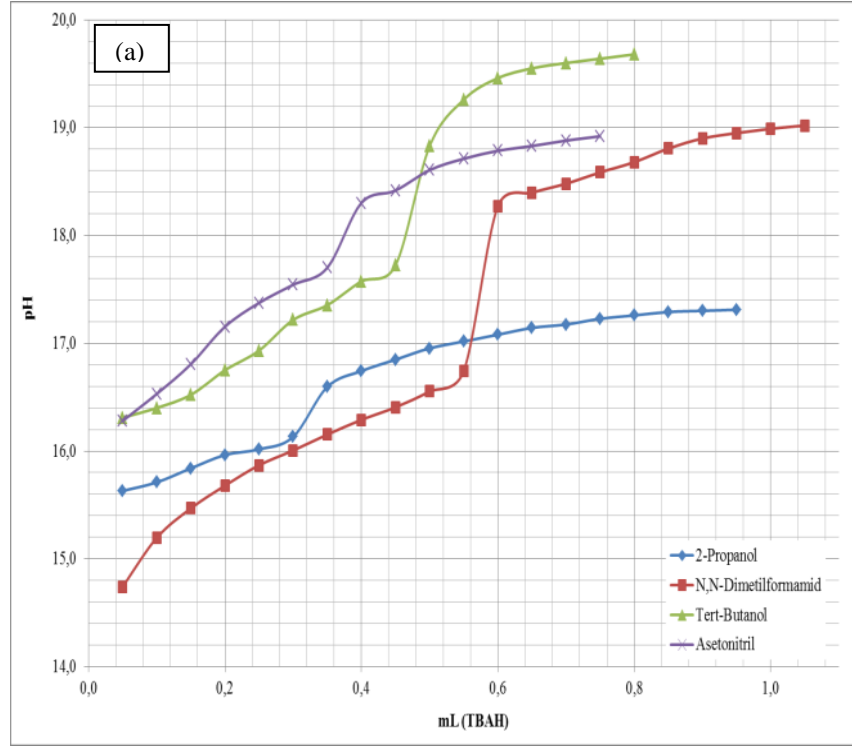
bilgisayar programıdır. Bu çalışmamızda elde ettiğimiz deneysel verileri teorik değerler ile karşılaştırma yapmak için SPARC bilgisayar programı tercih edilmiştir.

3. BULGULAR

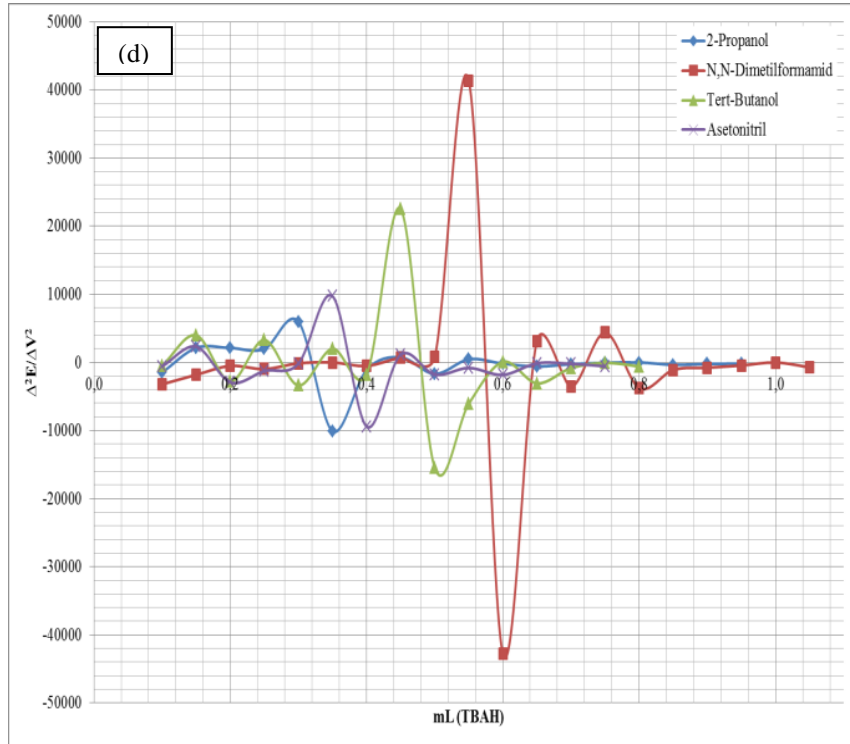
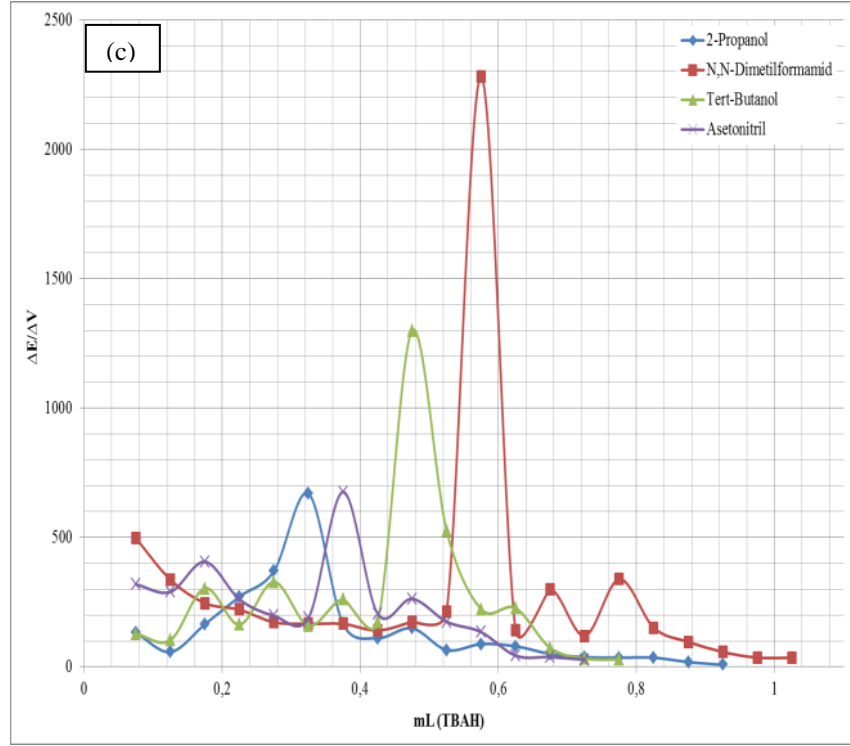
Elde edilen ortalama değerlerden pH-mL, mV-mL, $\Delta E/\Delta V$ -mL, $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -mL ve $\Delta V/\Delta E$ -mL grafikleri çizildi. Daha sonra bu çizilen grafikler yardımıyla bileşimin her bir çözücüdeki pKa değerleri yarı nötralizasyon yöntemine göre hesaplandı.

Tablo 1. 1. Bileşimin titrasyonundan elde edilen değerlerin ortalaması

TİTRANT (TBAH mL)	ÇALIŞILAN ÇÖZÜCÜLER							
	2-PROPANOL		DMF		TERT-BUTANOL		ASETONİTRİL	
	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
0,050	15,63	-462,1	14,74	-437,0	16,31	-530,8	16,28	-527,8
0,100	15,71	-468,7	15,19	-461,8	16,40	-537,2	16,53	-543,7
0,150	15,84	-471,6	15,47	-478,7	16,52	-542,4	16,81	-558,2
0,200	15,96	-479,9	15,68	-491,0	16,75	-557,6	17,15	-578,5
0,250	16,02	-493,4	15,87	-502,1	16,93	-565,8	17,37	-591,6
0,300	16,13	-512,0	16,01	-510,7	17,22	-582,2	17,54	-601,5
0,350	16,60	-545,5	16,15	-519,0	17,35	-590,2	17,70	-611,0
0,400	16,74	-553,8	16,29	-527,3	17,57	-603,3	18,30	-644,8
0,450	16,85	-559,4	16,41	-534,4	17,72	-611,9	18,42	-655,1
0,500	16,95	-566,8	16,55	-543,1	18,83	-676,9	18,61	-668,2
0,550	17,02	-570,1	16,74	-553,9	19,26	-703,2	18,71	-677,0
0,600	17,08	-574,5	18,27	-667,9	19,46	-714,4	18,79	-683,7
0,650	17,14	-578,5	18,40	-675,1	19,55	-725,7	18,83	-685,9
0,700	17,17	-581,0	18,48	-690,0	19,60	-729,4	18,88	-687,8
0,750	17,23	-582,9	18,59	-696,0	19,64	-731,0	18,92	-689,2
0,800	17,26	-584,7	18,68	-713,0	19,68	-732,5		
0,850	17,29	-586,5	18,81	-720,6				
0,900	17,30	-587,5	18,90	-725,4				
0,950	17,31	-587,9	18,95	-728,3				
1,000			18,99	-730,1				
1,050			19,02	-731,9				



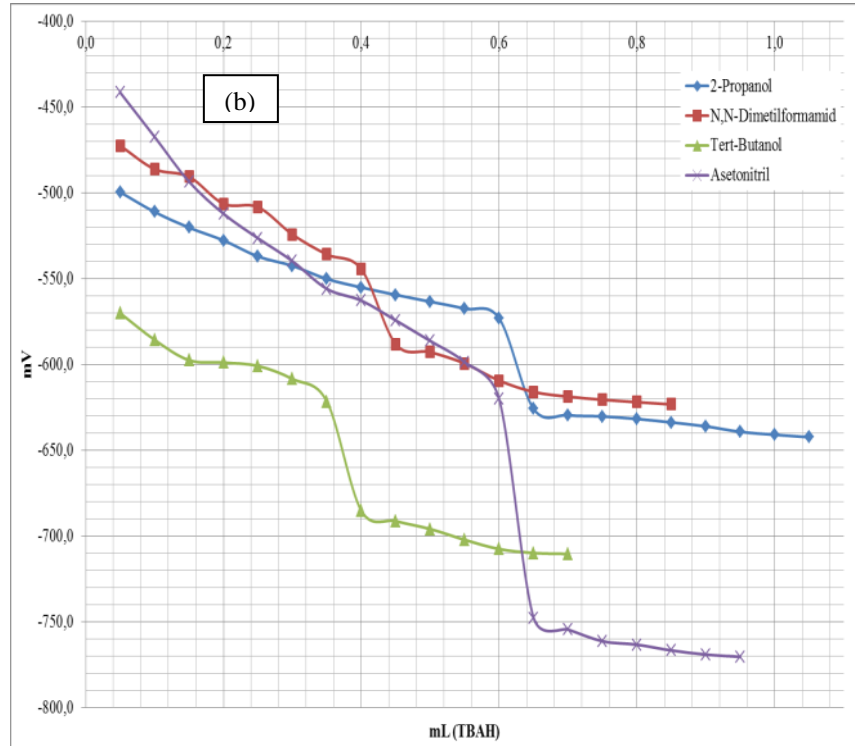
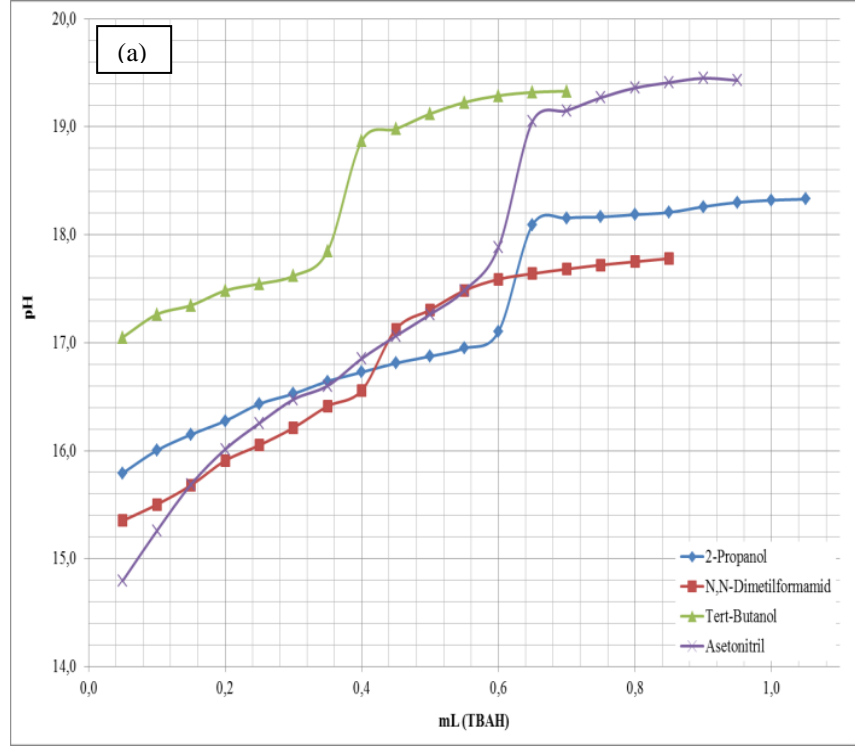
Şekil 21. 1.Bileşiğin titrasyonundan elde edilen pH-mL (a), mV-mL (b), grafiği.



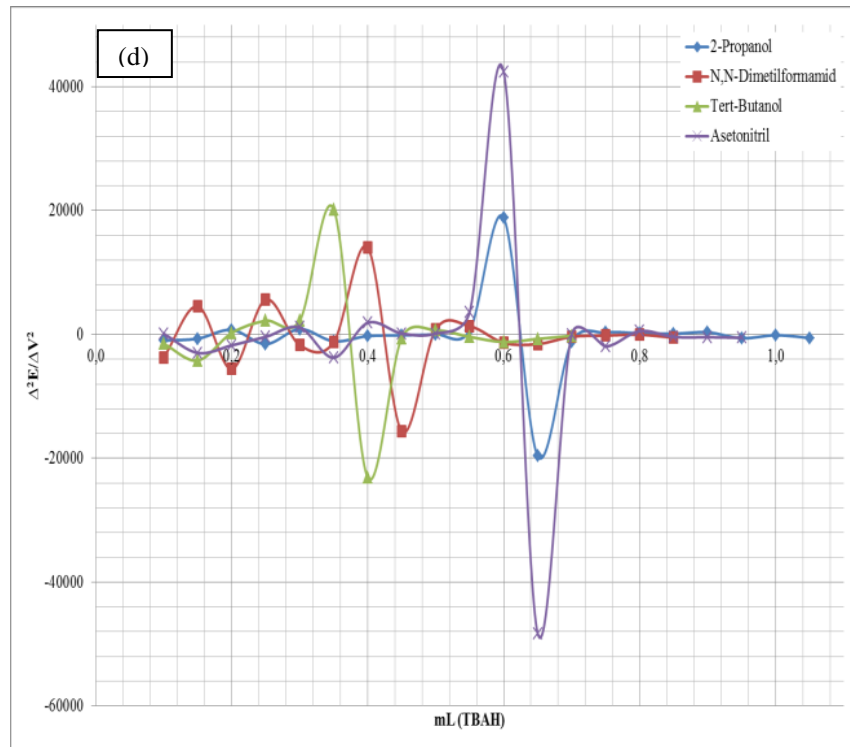
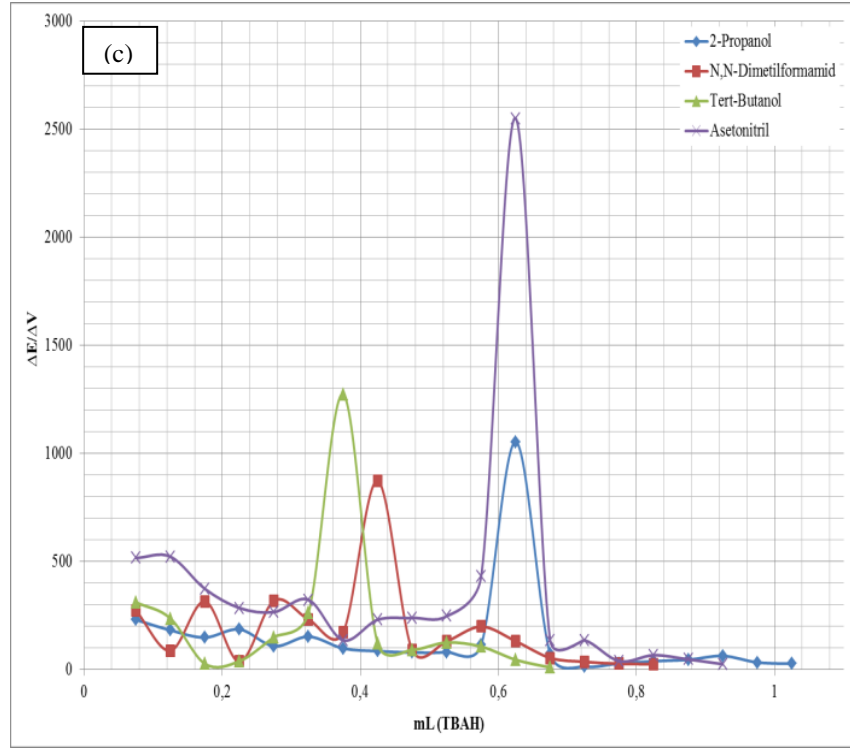
Şekil 22. 1.Bileşiğin titrasyonundan elde edilen $\Delta E/\Delta V$ -mL (c), $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -mL (d) grafiği.

Tablo 2. 2. Bileşğin titrasyonundan elde edilen değerlerin ortalaması.

TİTRANT (TBAH mL)	ÇALIŞILAN ÇÖZÜCÜLER							
	2-PROPANOL		DMF		TERT-BUTANOL		ASETONİTRİL	
	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
0,050	15,79	-499,7	15,35	-472,6	17,05	-570,2	14,79	-441,6
0,100	16,00	-511,2	15,50	-486,3	17,26	-585,8	15,26	-467,5
0,150	16,15	-520,4	15,68	-490,7	17,35	-597,7	15,69	-493,6
0,200	16,28	-527,8	15,91	-506,5	17,48	-599,0	16,01	-512,3
0,250	16,43	-537,2	16,05	-508,4	17,55	-601,0	16,25	-526,6
0,300	16,53	-542,6	16,21	-524,4	17,62	-608,6	16,47	-539,9
0,350	16,64	-550,3	16,41	-536,0	17,85	-621,7	16,60	-556,1
0,400	16,73	-555,2	16,56	-544,6	18,87	-685,4	16,85	-562,9
0,450	16,81	-559,5	17,13	-588,3	18,98	-691,4	17,06	-574,5
0,500	16,87	-563,5	17,30	-592,9	19,12	-696,0	17,26	-586,4
0,550	16,95	-567,6	17,48	-599,6	19,23	-702,3	17,48	-598,8
0,600	17,10	-573,3	17,59	-609,5	19,29	-707,7	17,88	-620,3
0,650	18,09	-626,0	17,64	-616,1	19,32	-710,0	19,05	-747,8
0,700	18,15	-629,7	17,68	-618,9	19,33	-710,5	19,15	-754,6
0,750	18,17	-630,4	17,72	-620,7			19,27	-761,4
0,800	18,19	-631,9	17,75	-622,1			19,36	-763,4
0,850	18,21	-633,9	17,78	-623,4			19,41	-766,8
0,900	18,26	-636,2					19,45	-769,2
0,950	18,30	-639,4					19,43	-770,5
1,000	18,32	-641,1						
1,050	18,33	-642,5						



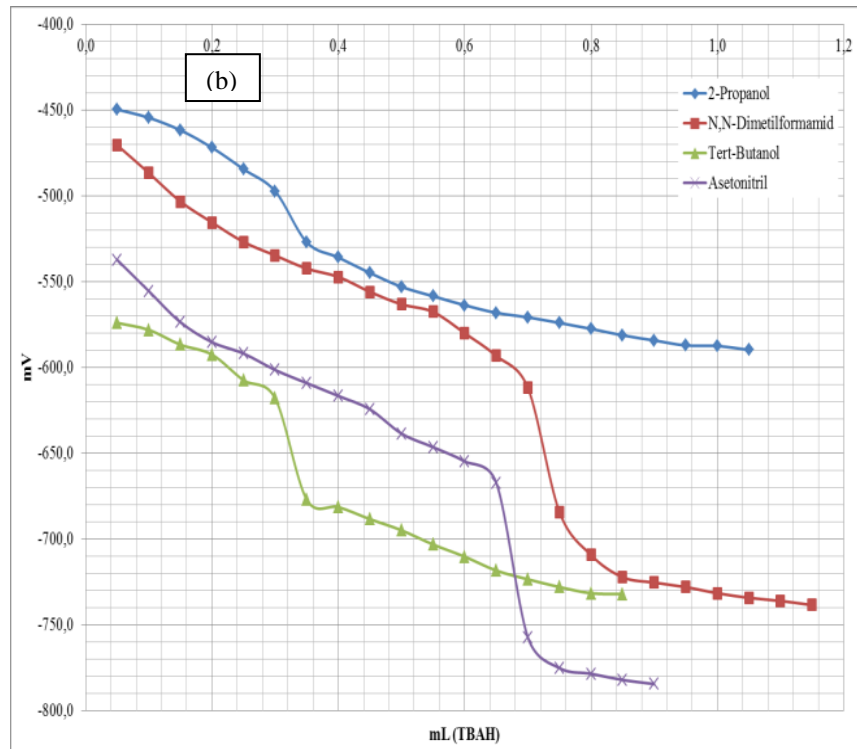
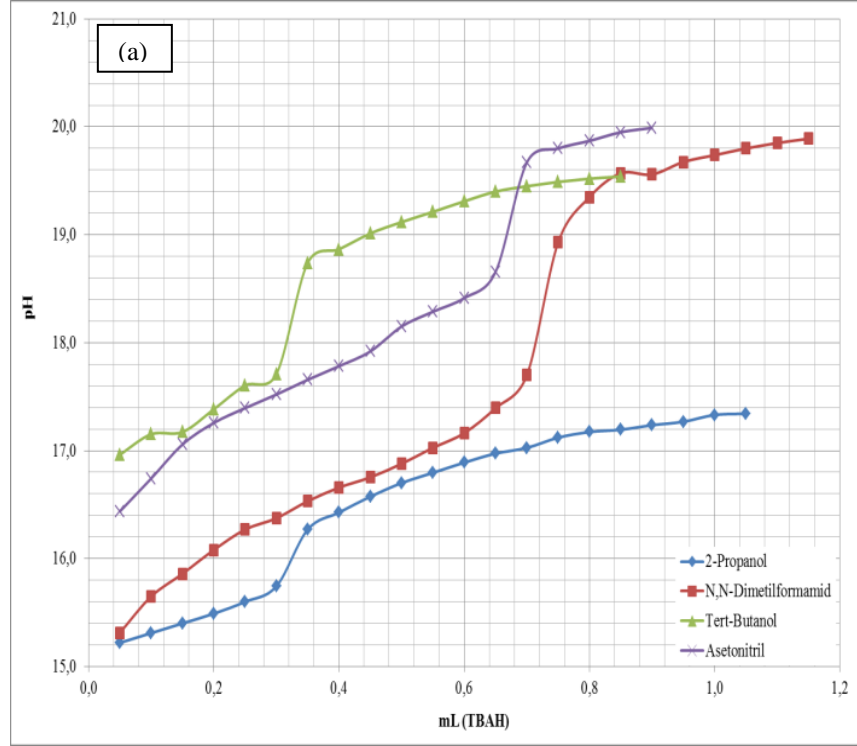
Şekil 23. 2. Bileşiğin titrasyonundan elde edilen pH-mL (a), mV-mL (b) grafiği.



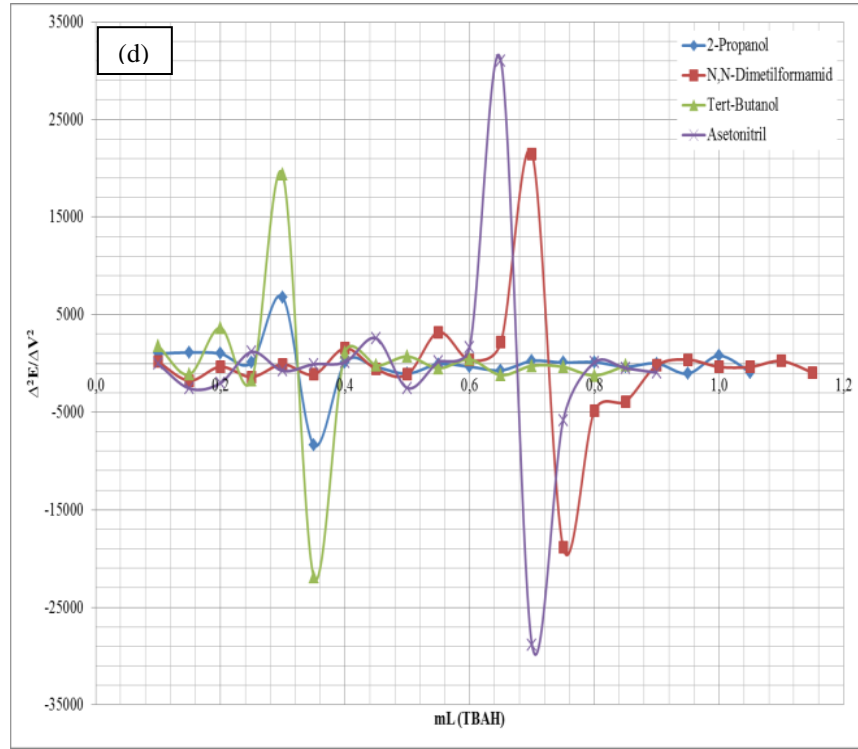
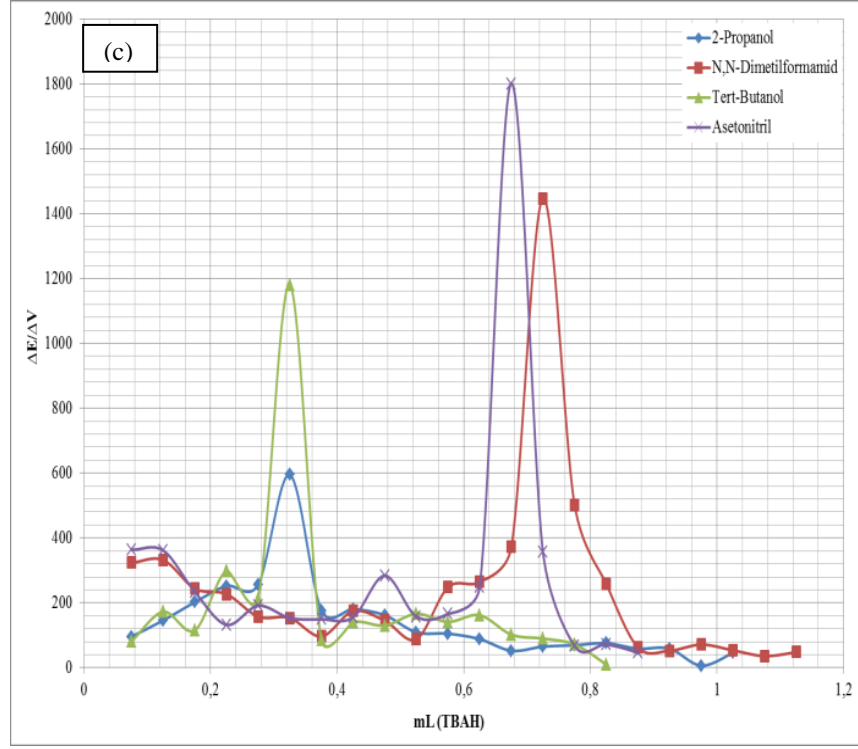
Şekil 24. 2. Bileşiğin titrasyonundan elde edilen $\Delta E/\Delta V$ -mL (c), $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -mL (d) grafiği.

Tablo 3. 3. Bileşğin titrasyonundan elde edilen değerlerin ortalaması.

TİTRANT (TBAH mL)	ÇALIŞILAN ÇÖZÜCÜLER							
	2-PROPANOL		DMF		TERT-BUTANOL		ASETONİTRİL	
	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
0,050	15,22	-449,8	15,31	-470,6	16,96	-574,2	16,44	-537,5
0,100	15,31	-454,6	15,65	-486,8	17,15	-578,3	16,74	-555,7
0,150	15,40	-461,9	15,86	-503,4	17,17	-586,9	17,06	-573,7
0,200	15,49	-472,0	16,08	-515,6	17,38	-592,7	17,26	-585,4
0,250	15,60	-484,6	16,27	-527,0	17,60	-607,6	17,39	-592,0
0,300	15,74	-497,4	16,37	-534,9	17,71	-618,2	17,52	-601,6
0,350	16,27	-527,2	16,53	-542,5	18,74	-677,2	17,66	-609,3
0,400	16,43	-536,0	16,66	-547,4	18,87	-681,5	17,78	-616,7
0,450	16,57	-545,0	16,75	-556,1	19,01	-688,5	17,92	-624,5
0,500	16,70	-553,1	16,88	-563,3	19,12	-695,0	18,15	-638,7
0,550	16,79	-558,6	17,03	-567,8	19,21	-703,3	18,29	-646,6
0,600	16,89	-563,9	17,16	-580,2	19,31	-710,4	18,41	-654,9
0,650	16,97	-568,3	17,39	-593,4	19,40	-718,5	18,66	-667,4
0,700	17,03	-570,9	17,70	-612,0	19,45	-723,6	19,67	-757,4
0,750	17,12	-574,2	18,93	-684,3	19,49	-728,1	19,80	-775,3
0,800	17,17	-577,6	19,35	-709,4	19,52	-731,7	19,87	-778,7
0,850	17,19	-581,4	19,57	-722,4	19,54	-732,2	19,95	-782,2
0,900	17,24	-584,4	19,56	-725,5			19,99	-784,6
0,950	17,27	-587,3	19,67	-728,1				
1,000	17,33	-587,6	19,74	-731,7				
1,050	17,34	-589,9	19,80	-734,4				
1,100			19,85	-736,2				
1,150			19,89	-738,6				



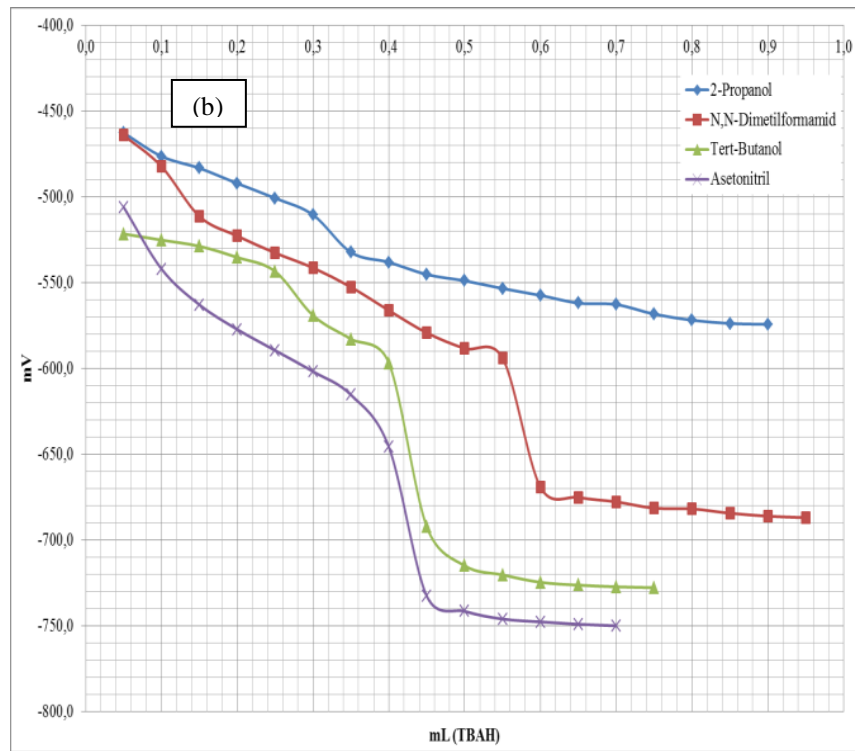
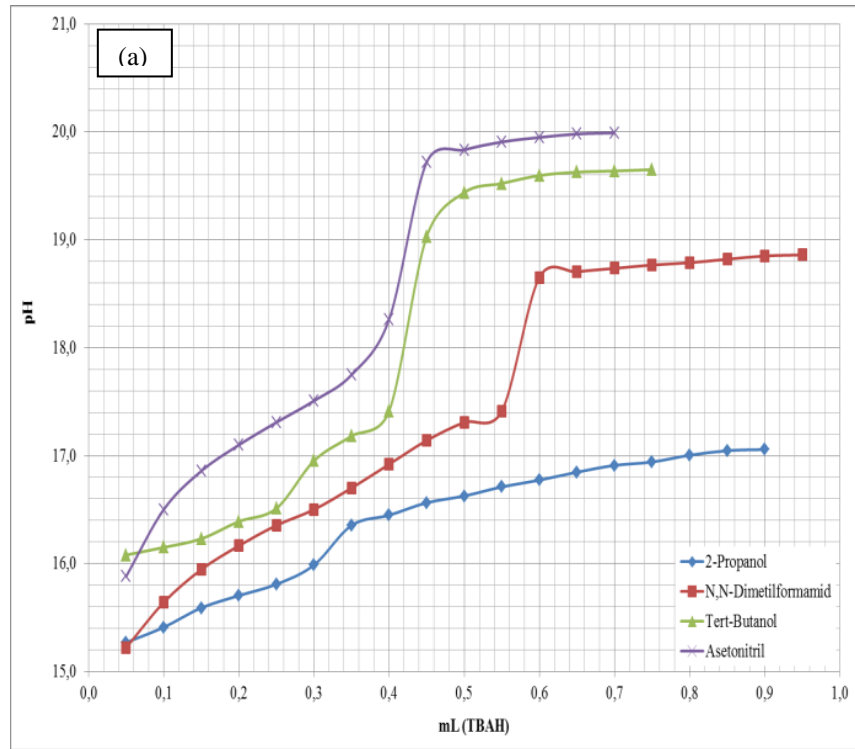
Şekil 25. 3. Bileşiğin titrasyonundan elde edilen pH-mL (a), mV-mL (b) grafiği.



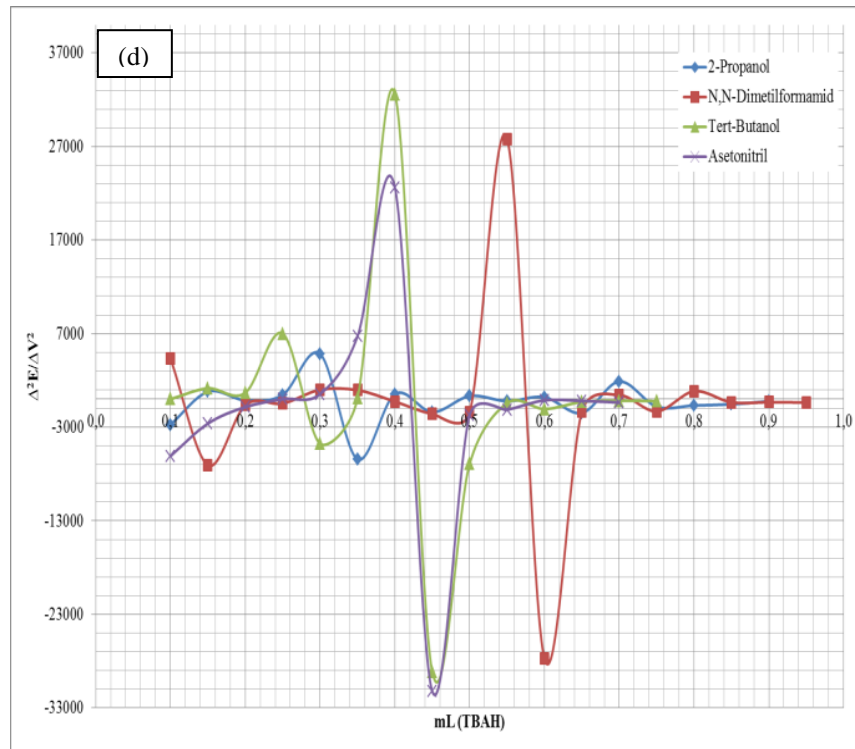
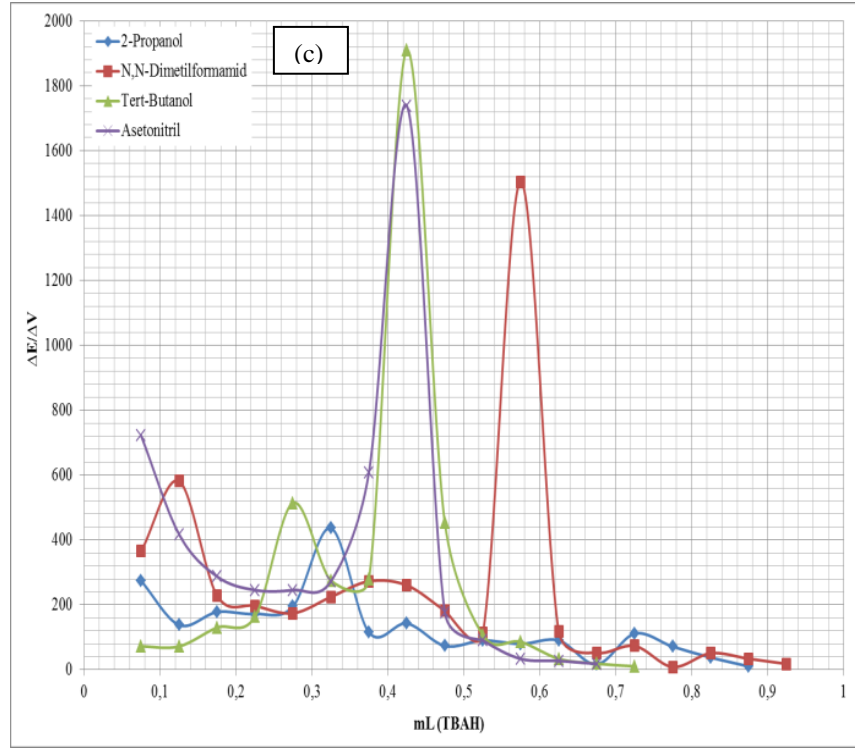
Şekil 26. 3. Bileşiğin titrasyonundan elde edilen $\Delta E/\Delta V$ -mL (c), $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -mL (d) grafiği.

Tablo 4. 4. Bileşğin titrasyonundan elde edilen değerlerin ortalaması.

TİTRANT (TBAH mL)	ÇALIŞILAN ÇÖZÜCÜLER							
	2-PROPANOL		DMF		TERT-BUTANOL		ASETONİTRİL	
	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
0,050	15,27	-462,8	15,22	-464,2	16,08	-521,7	15,88	-506,0
0,100	15,41	-476,5	15,64	-482,4	16,15	-525,3	16,50	-542,1
0,150	15,59	-483,4	15,94	-511,5	16,23	-528,9	16,86	-563,0
0,200	15,70	-492,3	16,17	-522,9	16,39	-535,4	17,10	-577,4
0,250	15,81	-500,9	16,35	-532,8	16,51	-543,6	17,31	-589,6
0,300	15,99	-510,7	16,50	-541,5	16,95	-569,3	17,51	-601,9
0,350	16,35	-532,5	16,70	-552,7	17,18	-583,0	17,75	-615,6
0,400	16,45	-538,2	16,92	-566,4	17,41	-597,0	18,26	-646,0
0,450	16,56	-545,4	17,14	-579,4	19,03	-692,4	19,72	-732,8
0,500	16,63	-549,0	17,31	-588,5	19,44	-715,1	19,83	-741,6
0,550	16,71	-553,6	17,41	-594,2	19,52	-720,5	19,91	-746,2
0,600	16,77	-557,5	18,65	-669,4	19,60	-724,8	19,95	-747,8
0,650	16,85	-562,1	18,70	-675,2	19,63	-726,4	19,98	-749,2
0,700	16,91	-562,9	18,74	-677,9	19,64	-727,4	19,99	-750,1
0,750	16,94	-568,5	18,77	-681,5	19,65	-727,9		
0,800	17,00	-572,0	18,79	-682,0				
0,850	17,05	-573,9	18,82	-684,5				
0,900	17,06	-574,4	18,85	-686,2				
0,950			18,86	-687,1				



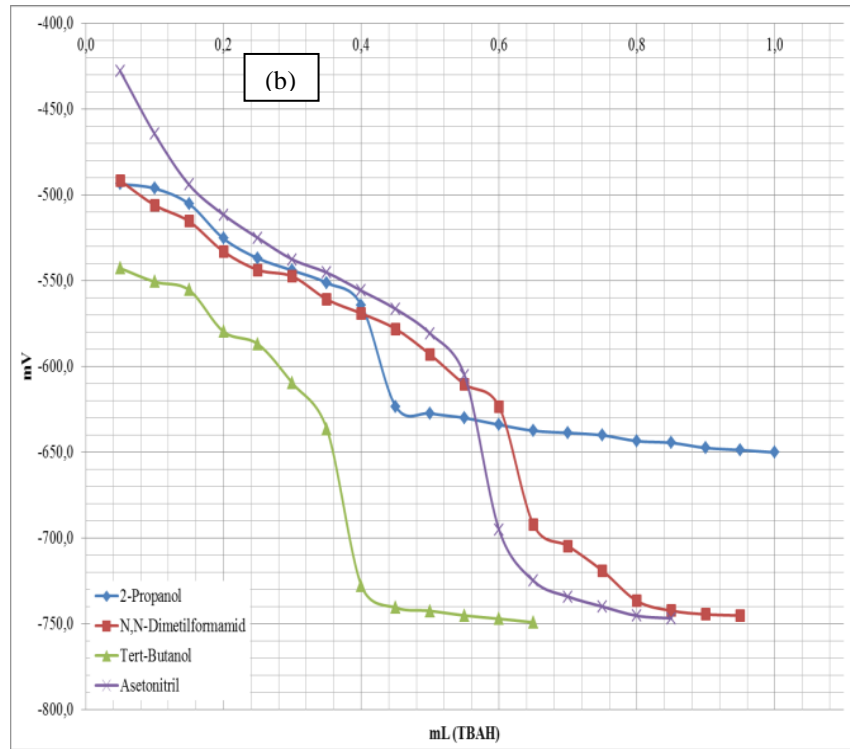
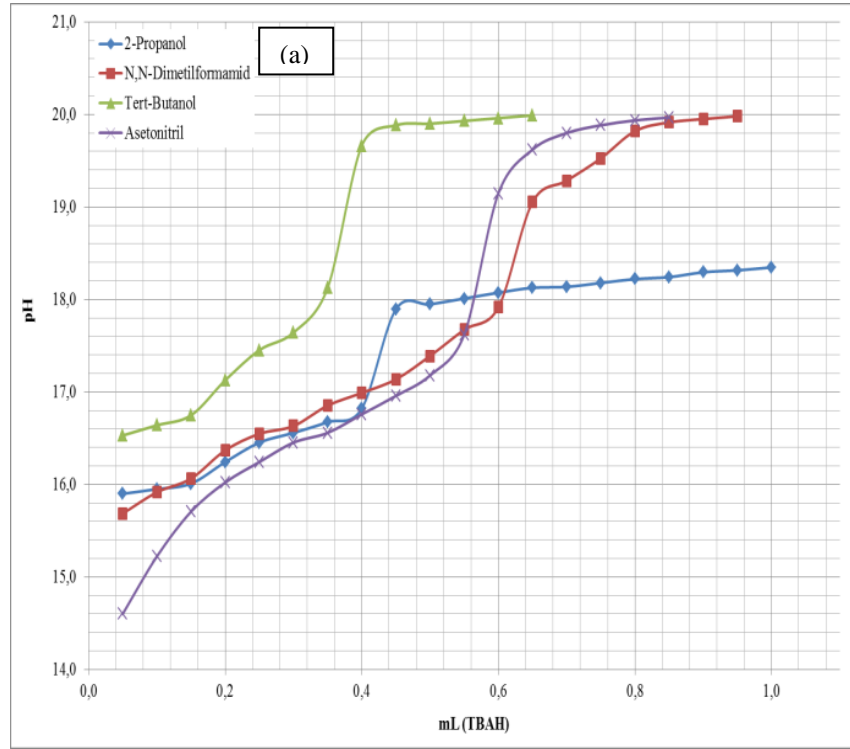
Şekil 27. 4. Bileşiğin titrasyonundan elde edilen pH-mL (a), mV-mL (b) grafiği.



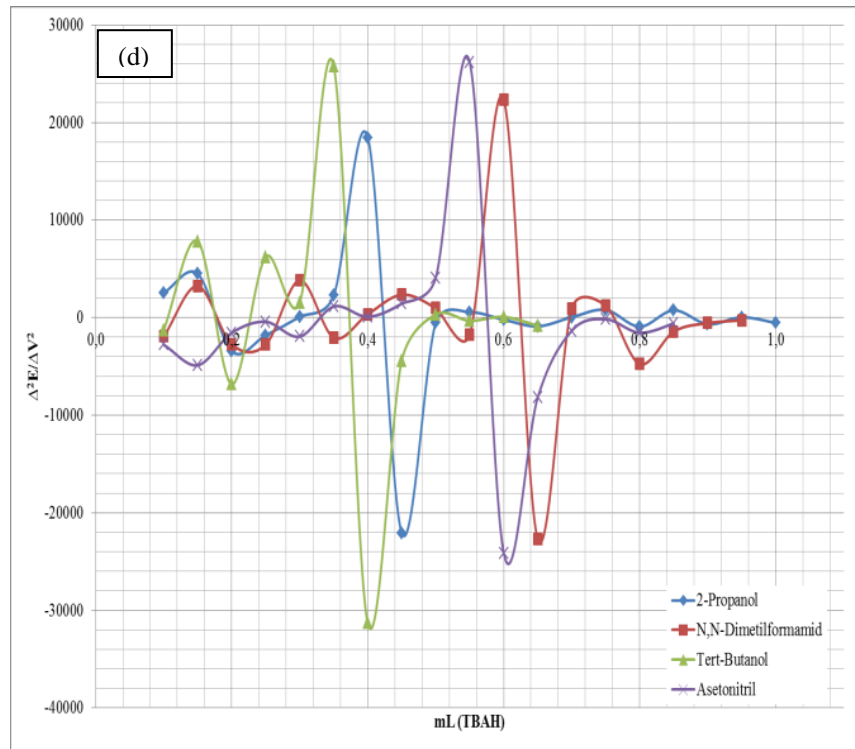
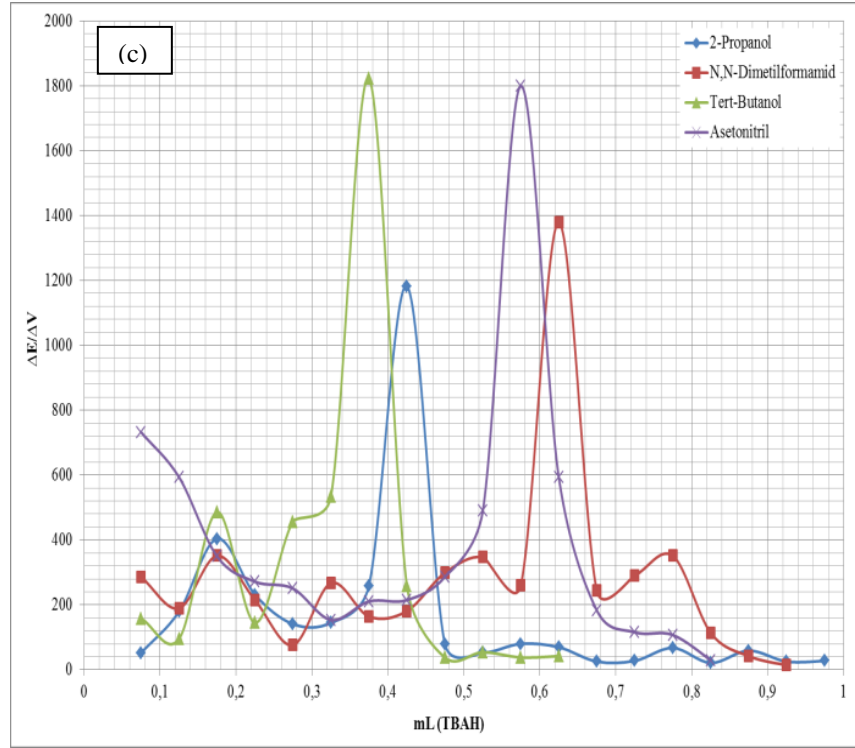
Şekil 28. 4. Bileşiğin titrasyonundan elde edilen $\Delta E/\Delta V$ -mL (c), $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -mL (d) grafiği.

Tablo 5. 5. Bileşğin titrasyonundan elde edilen değerlerin ortalaması.

TİTRANT (TBAH mL)	ÇALIŞILAN ÇÖZÜCÜLER							
	2-PROPANOL		DMF		TERT-BUTANOL		ASETONİTRİL	
	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
0,050	15,90	-493,8	15,69	-491,8	16,53	-542,9	14,60	-428,0
0,100	15,95	-496,4	15,92	-506,1	16,64	-550,8	15,22	-464,6
0,150	16,01	-505,4	16,06	-515,6	16,75	-555,6	15,71	-494,2
0,200	16,24	-525,6	16,37	-533,2	17,13	-579,9	16,02	-511,7
0,250	16,45	-537,2	16,55	-543,9	17,45	-587,1	16,24	-525,3
0,300	16,56	-544,2	16,63	-547,7	17,64	-609,9	16,45	-537,8
0,350	16,67	-551,5	16,85	-561,0	18,13	-636,7	16,56	-545,5
0,400	16,82	-564,4	16,99	-569,2	19,66	-727,8	16,76	-556,0
0,450	17,89	-623,5	17,14	-578,3	19,88	-740,7	16,96	-566,7
0,500	17,95	-627,5	17,39	-593,2	19,90	-742,6	17,18	-581,0
0,550	18,01	-630,1	17,67	-610,6	19,93	-745,3	17,62	-605,5
0,600	18,07	-634,1	17,92	-623,6	19,96	-747,2	19,15	-695,5
0,650	18,13	-637,6	19,05	-692,5	19,99	-749,3	19,62	-725,1
0,700	18,14	-638,9	19,28	-704,7			19,80	-734,3
0,750	18,18	-640,2	19,53	-719,3			19,88	-740,1
0,800	18,22	-643,6	19,82	-736,8			19,94	-745,4
0,850	18,24	-644,7	19,91	-742,5			19,97	-746,9
0,900	18,29	-647,6	19,95	-744,6				
0,950	18,32	-648,9	19,98	-745,3				
1,000	18,35	-650,2						



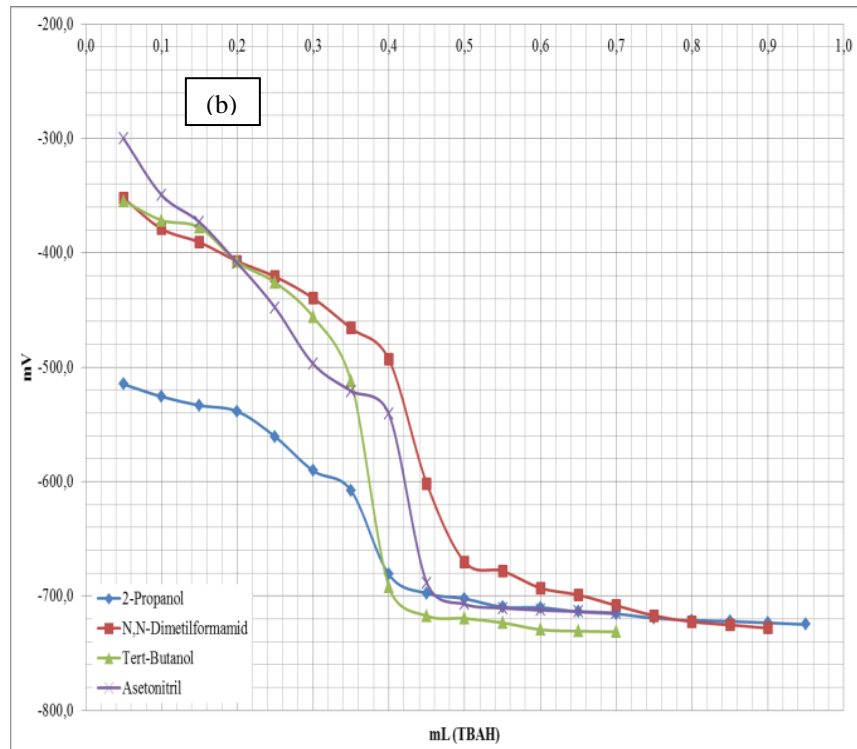
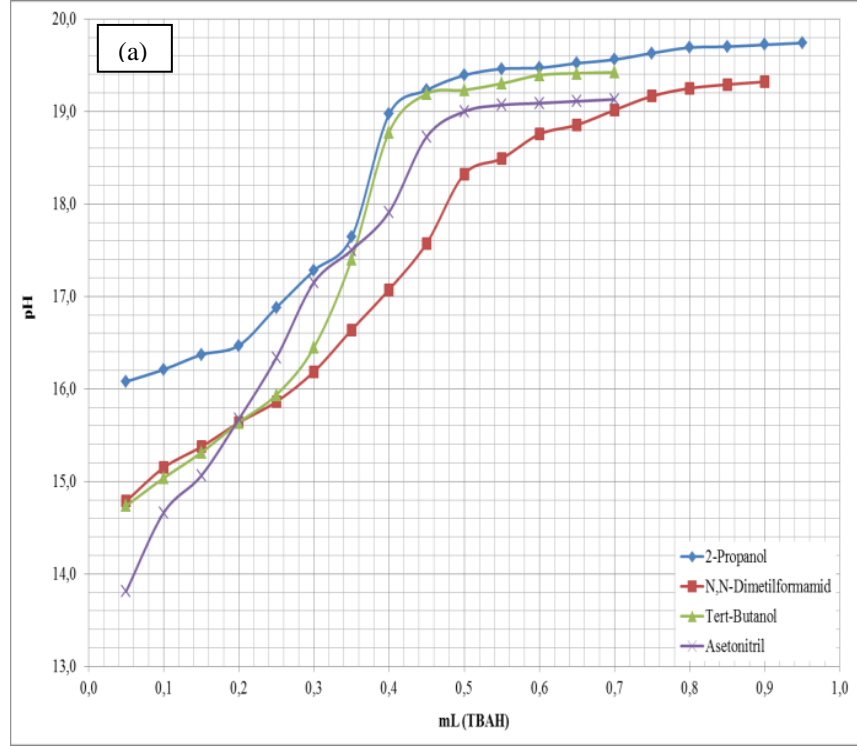
Şekil 29. 5. Bileşiğin titrasyonundan elde edilen pH-mL (a), mV-mL (b) grafiği.



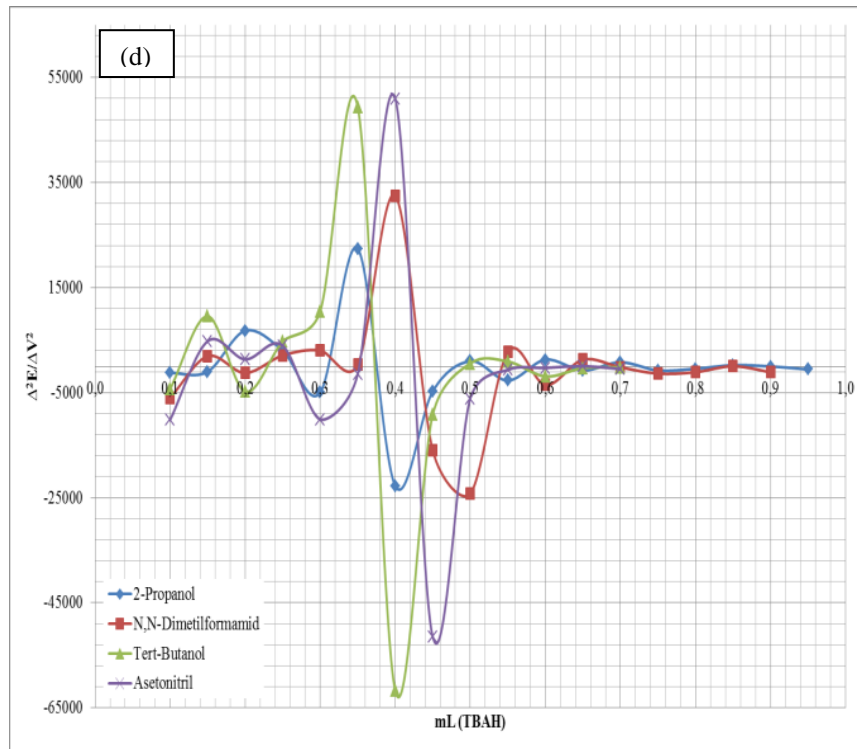
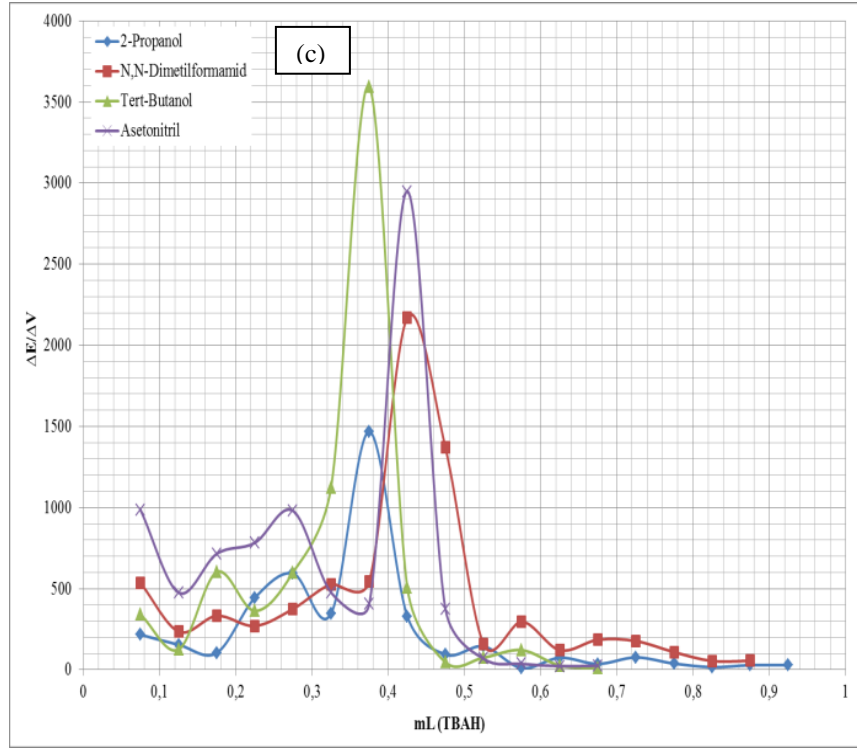
Şekil 30. 5. Bileşiğin titrasyonundan elde edilen $\Delta E/\Delta V$ -mL (c), $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -mL (d) grafiği.

Tablo 6. 6. Bileşğin titrasyonundan elde edilen değerlerin ortalaması.

TİTRANT (TBAH mL)	ÇALIŞILAN ÇÖZÜCÜLER							
	2-PROPANOL		DMF		TERT-BUTANOL		ASETONİTRİL	
	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
0,050	16,08	-514,9	14,79	-352,3	14,74	-354,5	13,81	-300,1
0,100	16,21	-525,7	15,15	-379,0	15,04	-371,5	14,66	-349,4
0,150	16,37	-533,4	15,38	-390,8	15,31	-377,8	15,06	-373,1
0,200	16,47	-538,6	15,64	-407,4	15,64	-407,9	15,68	-408,9
0,250	16,88	-560,8	15,86	-420,9	15,94	-426,0	16,34	-448,0
0,300	17,28	-590,5	16,19	-439,6	16,45	-456,0	17,15	-497,0
0,350	17,64	-607,8	16,64	-466,0	17,40	-512,3	17,50	-520,8
0,400	18,97	-681,2	17,08	-493,3	18,78	-692,0	17,91	-541,0
0,450	19,23	-697,7	17,58	-601,8	19,19	-717,3	18,73	-688,4
0,500	19,39	-702,4	18,32	-670,2	19,23	-719,6	19,00	-707,2
0,550	19,46	-709,6	18,49	-678,2	19,30	-723,4	19,07	-710,6
0,600	19,47	-710,1	18,75	-693,0	19,39	-729,4	19,09	-712,5
0,650	19,52	-713,8	18,85	-699,1	19,41	-730,7	19,11	-713,6
0,700	19,56	-715,6	19,01	-708,3	19,42	-731,2	19,13	-714,8
0,750	19,63	-719,4	19,17	-717,2				
0,800	19,69	-721,3	19,25	-722,6				
0,850	19,70	-722,1	19,29	-725,3				
0,900	19,72	-723,5	19,32	-728,1				
0,950	19,74	-724,9						



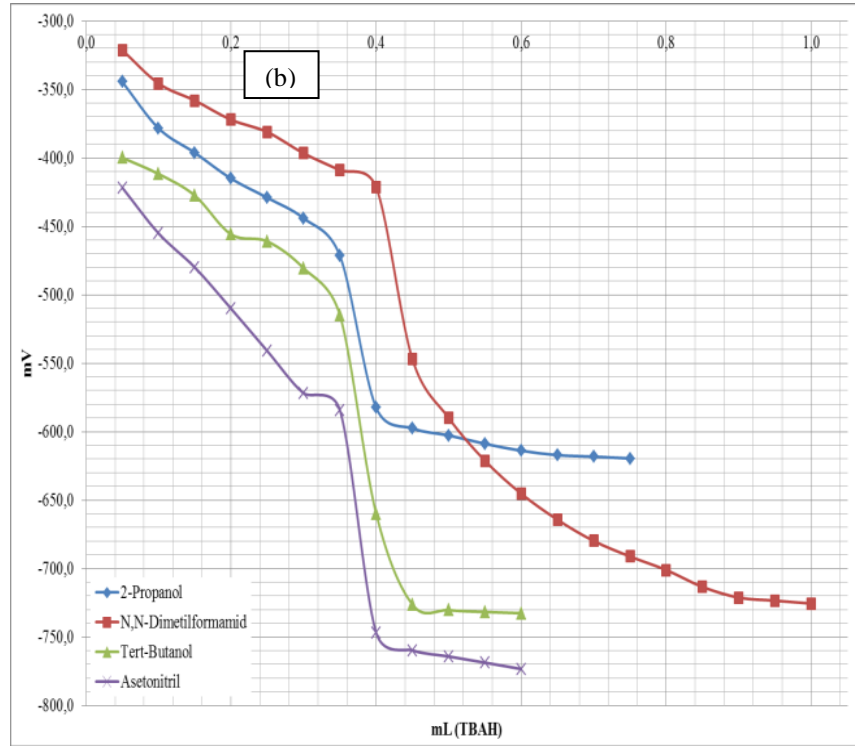
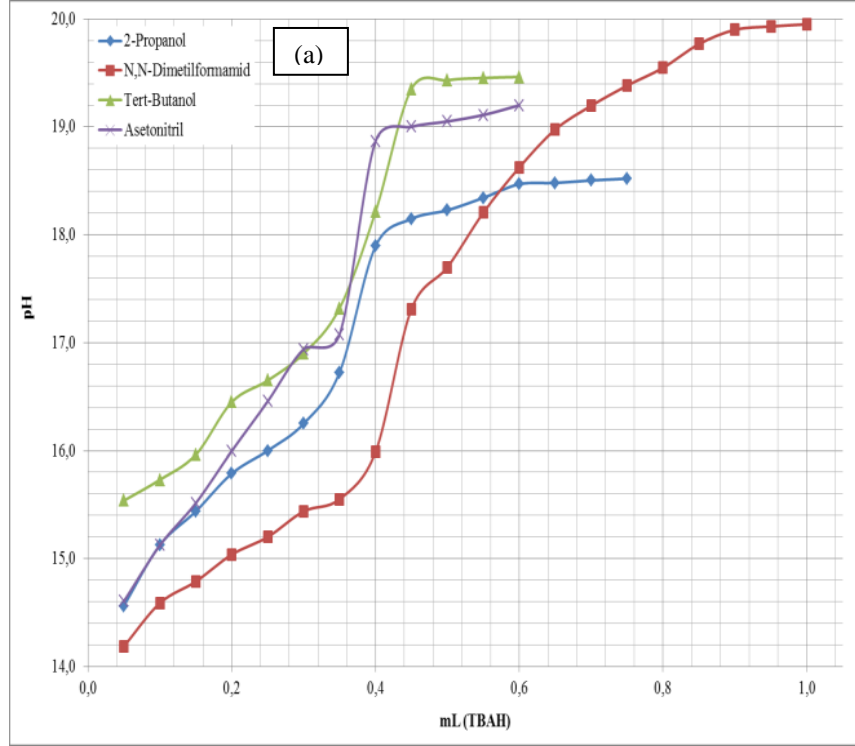
Şekil 31. 6. Bileşiğin titrasyonundan elde edilen pH-mL (a), mV-mL (b) grafiği.



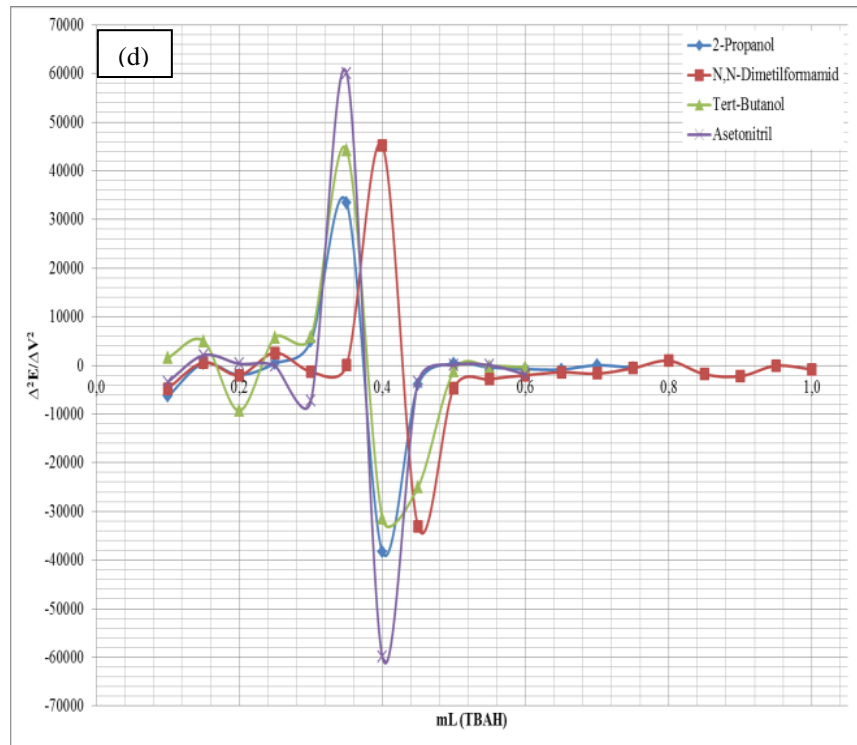
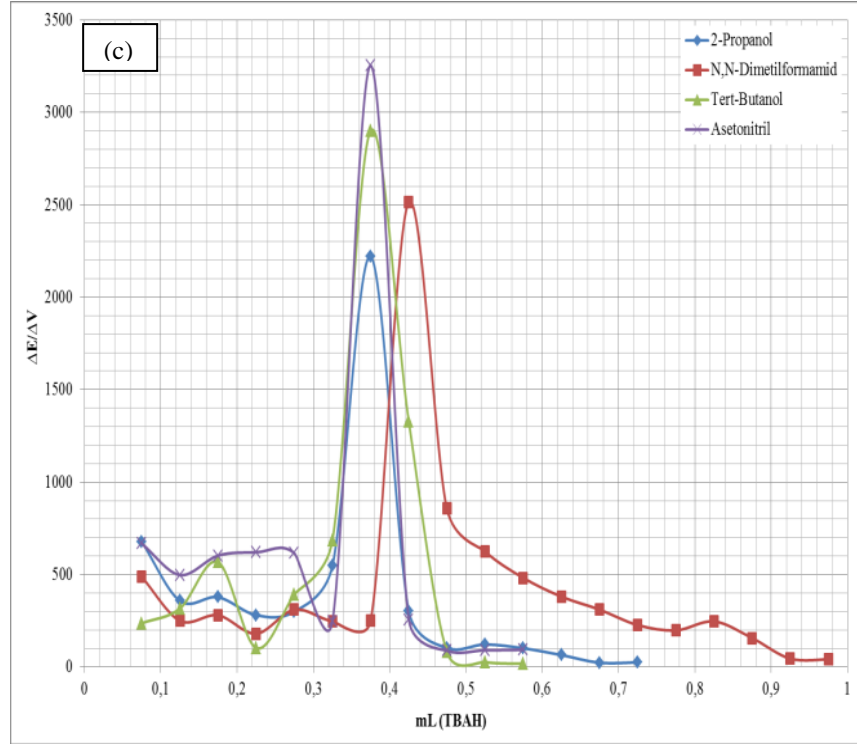
Şekil 32. 6. Bileşiğin titrasyonundan elde edilen $\Delta E/\Delta V$ -mL (c), $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -mL (d) grafiği.

Tablo 7. 7. Bileşiğin titrasyonundan elde edilen değerlerin ortalaması.

TİTRANT (TBAH mL)	ÇALIŞILAN ÇÖZÜCÜLER							
	2-PROPANOL		DMF		TERT-BUTANOL		ASETONİTRİL	
	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
0,050	14,56	-344,5	14,19	-321,3	15,54	-399,9	14,61	-421,8
0,100	15,13	-378,4	14,59	-345,6	15,73	-411,7	15,12	-455,1
0,150	15,44	-396,3	14,79	-358,1	15,96	-427,5	15,51	-480,0
0,200	15,79	-415,1	15,04	-372,1	16,45	-455,9	16,00	-510,1
0,250	16,00	-429,1	15,20	-381,1	16,65	-461,0	16,46	-541,1
0,300	16,25	-444,1	15,44	-396,6	16,90	-480,6	16,94	-571,9
0,350	16,73	-471,5	15,55	-409,0	17,32	-514,9	17,08	-584,3
0,400	17,89	-582,5	15,99	-421,5	18,21	-659,9	18,87	-746,9
0,450	18,15	-597,5	17,31	-547,1	19,35	-726,3	19,00	-759,7
0,500	18,23	-602,7	17,70	-589,9	19,43	-730,3	19,05	-764,2
0,550	18,34	-608,8	18,21	-621,2	19,45	-731,6	19,11	-768,7
0,600	18,47	-613,9	18,62	-645,3	19,46	-732,6	19,20	-773,3
0,650	18,48	-617,1	18,98	-664,3				
0,700	18,50	-618,2	19,20	-679,8				
0,750	18,52	-619,5	19,38	-691,1				
0,800			19,55	-701,0				
0,850			19,77	-713,4				
0,900			19,90	-721,2				
0,950			19,93	-723,4				
1,000			19,95	-725,5				



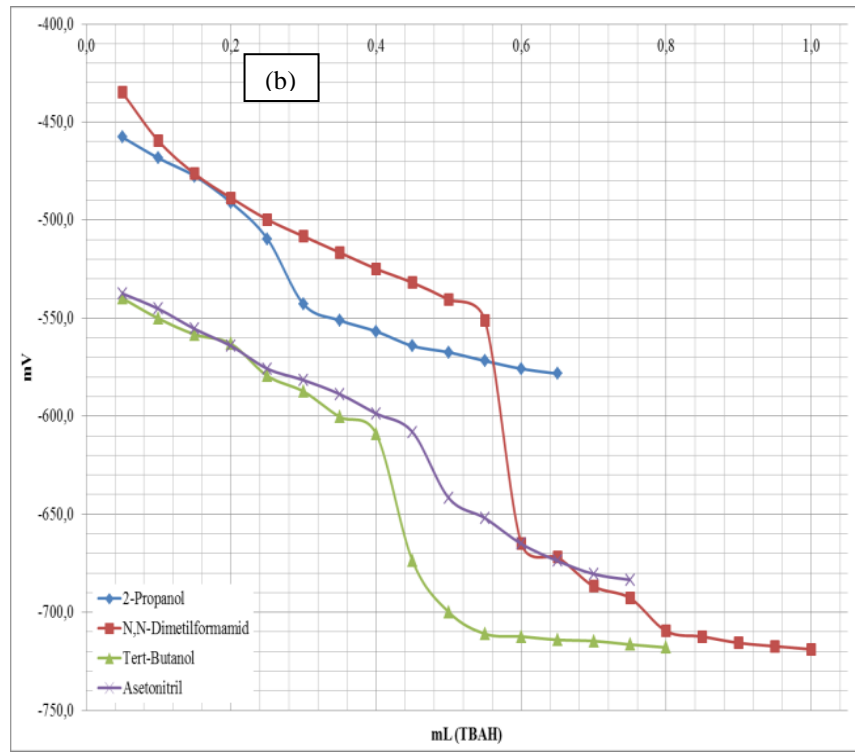
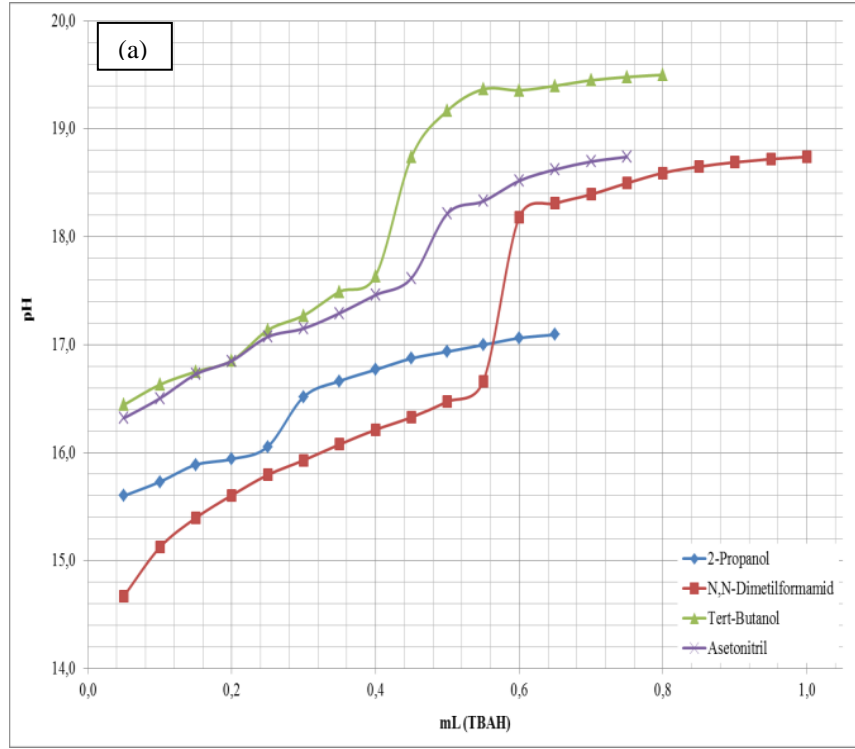
Şekil 33. 7. Bileşiğin titrasyonundan elde edilen pH-mL (a), mV-mL (b) grafiği.



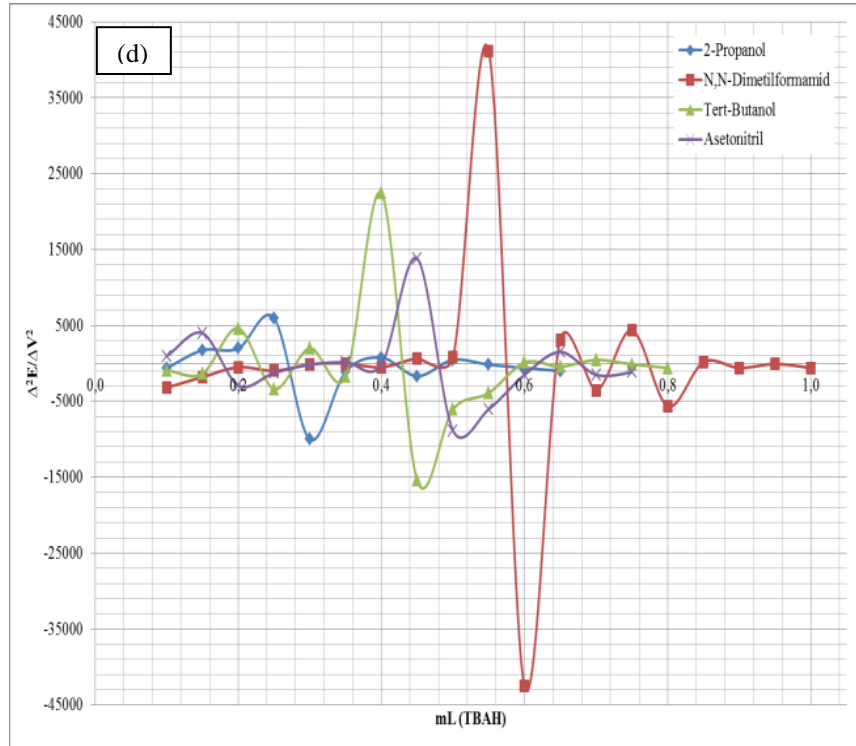
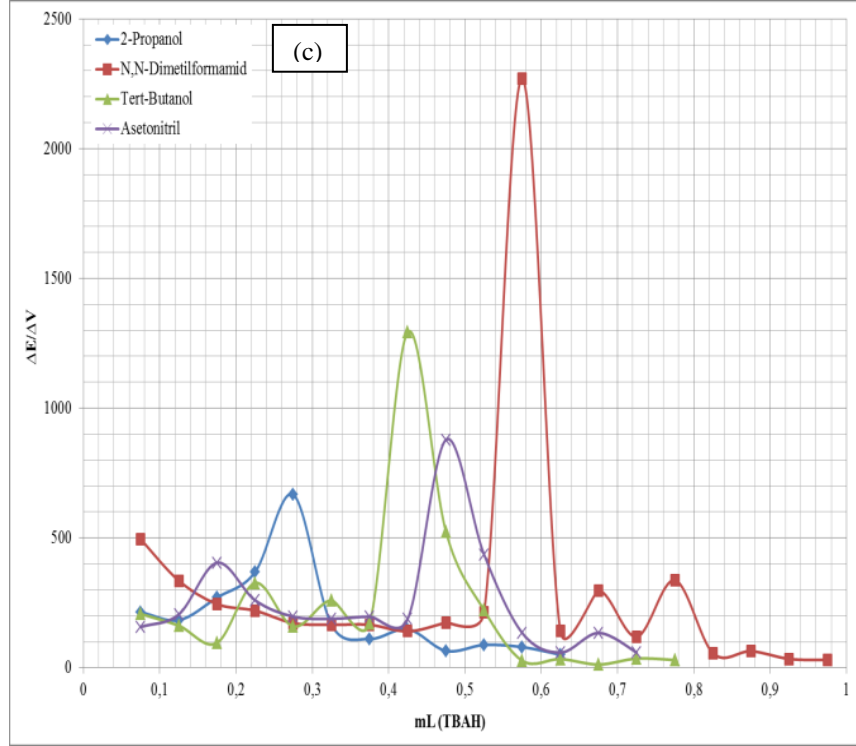
Şekil 34. 7. Bileşiğin titrasyonundan elde edilen $\Delta E/\Delta V$ -mL (c), $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -mL (d) grafiği.

Tablo 8. 8. Bileşğin titrasyonundan elde edilen değerlerin ortalaması.

TİTRANT (TBAH mL)	ÇALIŞILAN ÇÖZÜCÜLER							
	2-PROPANOL		DMF		TERT-BUTANOL		ASETONİTRİL	
	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
0,050	15,60	-457,7	14,67	-434,9	16,44	-539,8	16,32	-537,4
0,100	15,73	-468,4	15,12	-459,7	16,63	-550,2	16,50	-545,3
0,150	15,89	-477,6	15,40	-476,4	16,75	-558,3	16,73	-555,5
0,200	15,94	-491,1	15,60	-488,7	16,85	-563,1	16,85	-564,2
0,250	16,06	-509,5	15,79	-499,7	17,13	-579,4	17,07	-575,8
0,300	16,52	-542,9	15,93	-508,3	17,27	-587,4	17,15	-581,6
0,350	16,66	-551,1	16,08	-516,6	17,49	-600,4	17,29	-588,8
0,400	16,77	-556,7	16,21	-524,8	17,64	-609,0	17,46	-598,6
0,450	16,87	-564,1	16,33	-531,9	18,74	-673,7	17,62	-608,0
0,500	16,94	-567,4	16,47	-540,6	19,17	-699,9	18,21	-641,7
0,550	17,00	-571,8	16,66	-551,2	19,37	-711,0	18,33	-652,0
0,600	17,06	-575,8	18,18	-664,7	19,36	-712,3	18,52	-665,1
0,650	17,09	-578,3	18,31	-671,9	19,40	-714,0	18,62	-673,8
0,700			18,39	-686,8	19,45	-714,6	18,70	-680,5
0,750			18,50	-692,7	19,48	-716,4	18,74	-683,4
0,800			18,59	-709,6	19,50	-717,9		
0,850			18,65	-712,4				
0,900			18,69	-715,6				
0,950			18,72	-717,3				
1,000			18,74	-718,8				



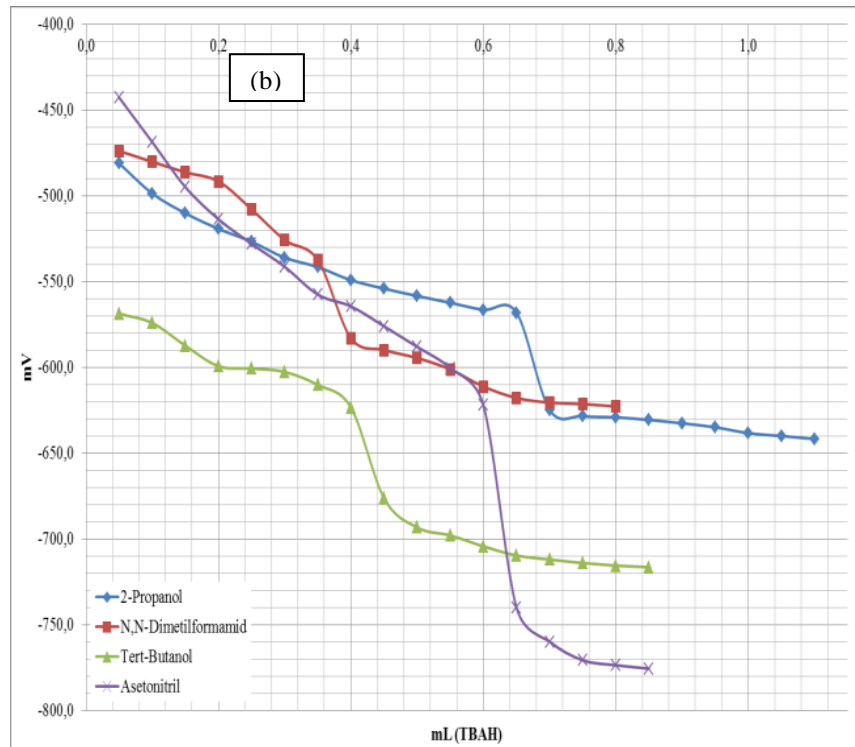
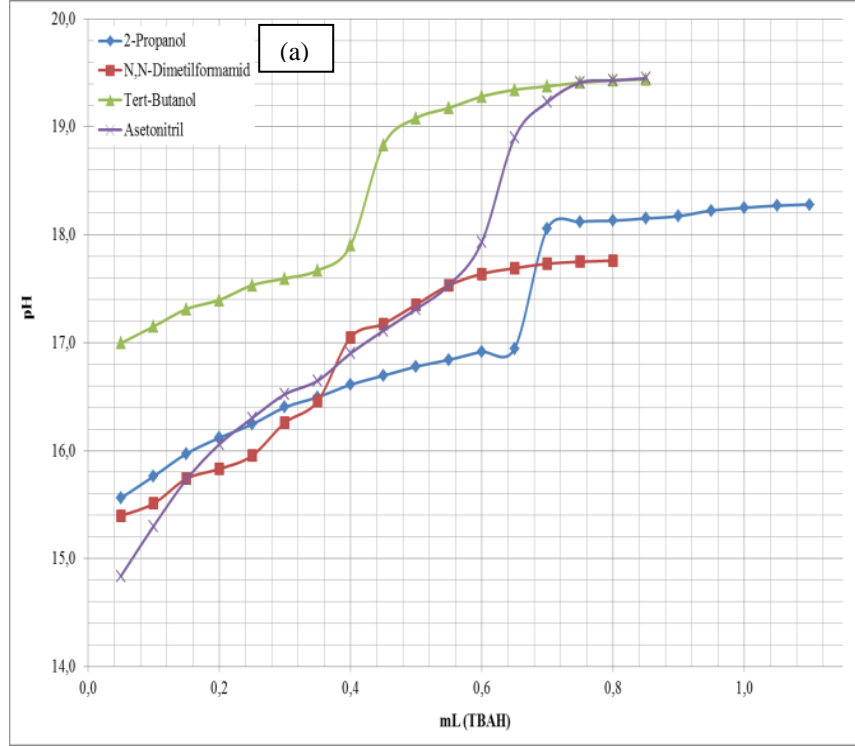
Şekil 35. 8. Bileşiğin titrasyonundan elde edilen pH-mL (a), mV-mL (b) grafiği.



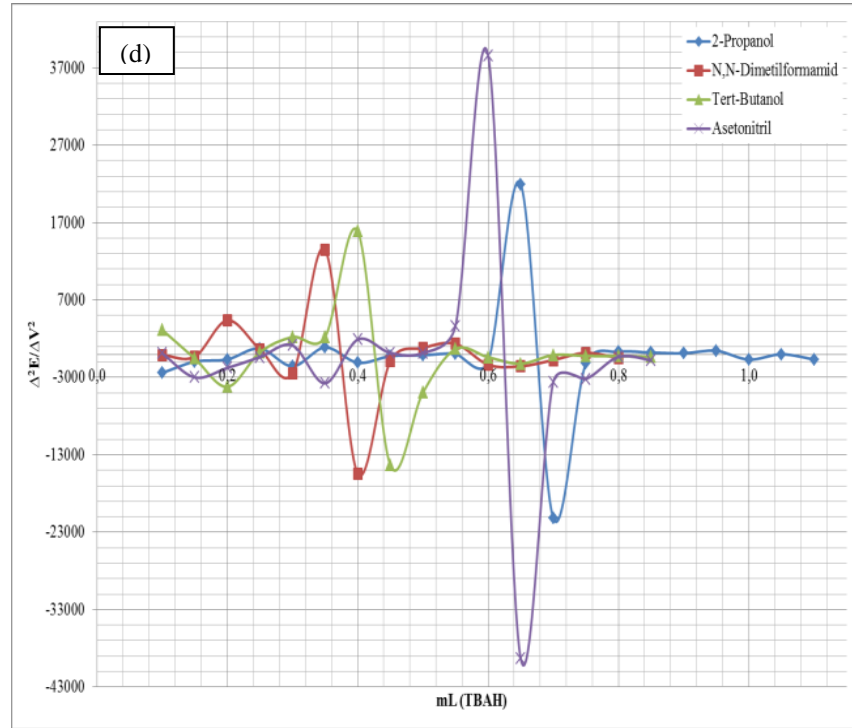
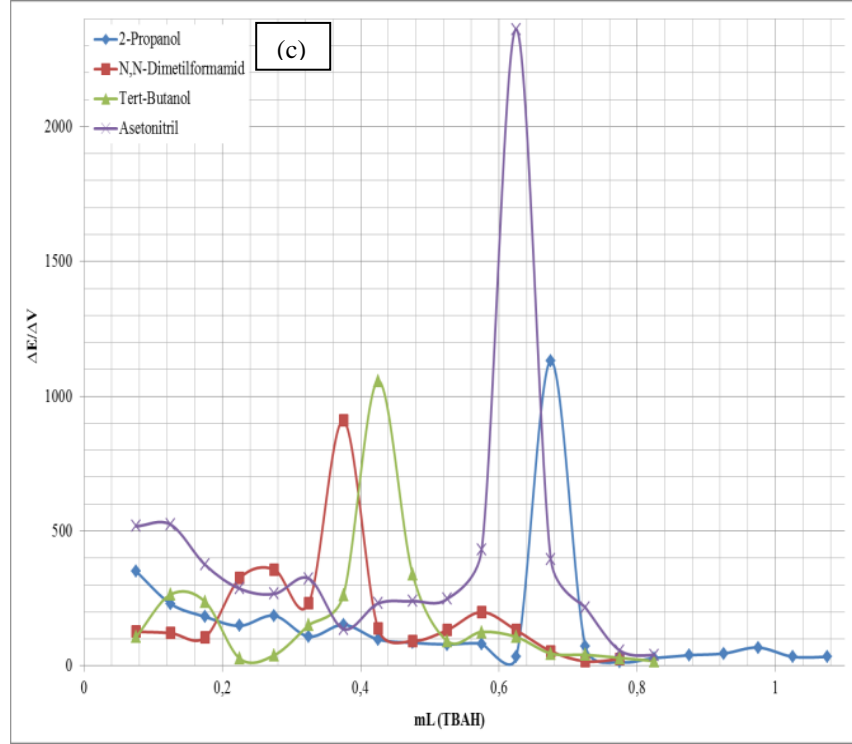
Şekil 36. 8. Bileşiğin titrasyonundan elde edilen $\Delta E/\Delta V$ -mL (c), $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -mL (d) grafiği.

Tablo 9. 9. Bileşğin titrasyonundan elde edilen değerlerin ortalaması.

TİTRANT (TBAH mL)	ÇALIŞILAN ÇÖZÜCÜLER							
	2-PROPANOL		DMF		TERT-BUTANOL		ASETONİTRİL	
	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
0,050	15,56	-481,2	15,39	-474,0	17,00	-568,8	14,84	-442,9
0,100	15,76	-498,7	15,51	-480,3	17,15	-574,2	15,30	-468,8
0,150	15,97	-510,3	15,74	-486,4	17,31	-587,5	15,73	-495,0
0,200	16,12	-519,4	15,83	-491,7	17,40	-599,4	16,06	-513,8
0,250	16,24	-526,8	15,95	-508,0	17,53	-600,7	16,30	-528,1
0,300	16,40	-536,2	16,26	-525,9	17,60	-602,7	16,52	-541,5
0,350	16,50	-541,6	16,46	-537,6	17,67	-610,3	16,65	-557,7
0,400	16,61	-549,3	17,05	-583,0	17,90	-623,5	16,90	-564,5
0,450	16,69	-554,2	17,17	-590,0	18,83	-676,3	17,11	-576,1
0,500	16,78	-558,5	17,35	-594,6	19,08	-693,4	17,31	-588,1
0,550	16,84	-562,5	17,53	-601,3	19,18	-698,0	17,53	-600,5
0,600	16,91	-566,5	17,64	-611,3	19,28	-704,4	17,93	-622,1
0,650	16,95	-568,2	17,69	-617,9	19,34	-709,7	18,90	-740,2
0,700	18,06	-624,8	17,73	-620,6	19,38	-712,0	19,23	-760,0
0,750	18,12	-628,5	17,75	-621,5	19,41	-714,1	19,41	-770,8
0,800	18,13	-629,2	17,76	-622,8	19,43	-715,6	19,43	-773,6
0,850	18,15	-630,7			19,44	-716,5	19,45	-775,6
0,900	18,17	-632,7						
0,950	18,22	-635,0						
1,000	18,25	-638,4						
1,050	18,27	-640,1						
1,100	18,28	-641,8						



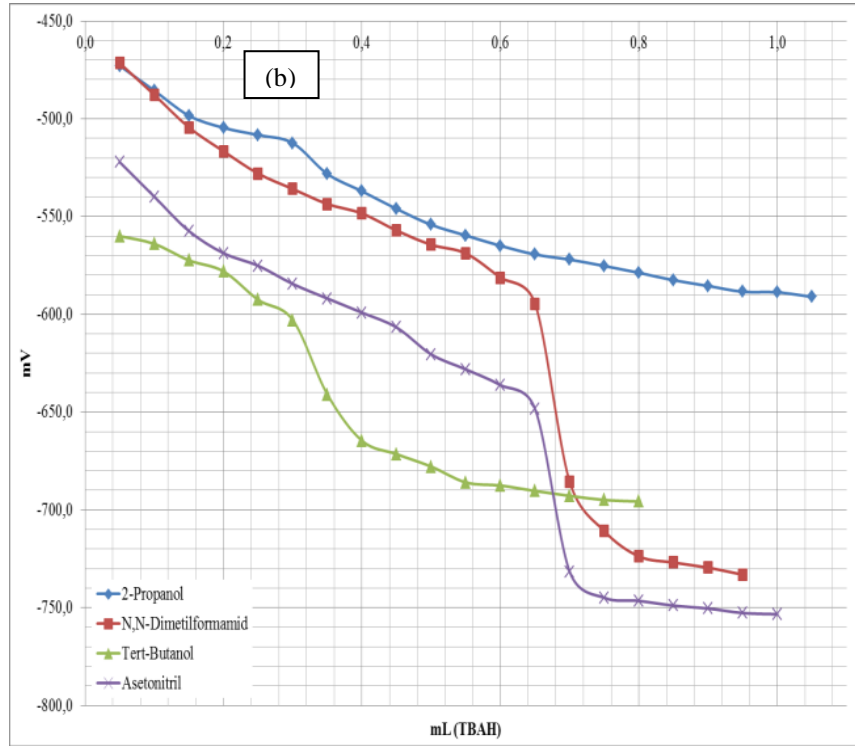
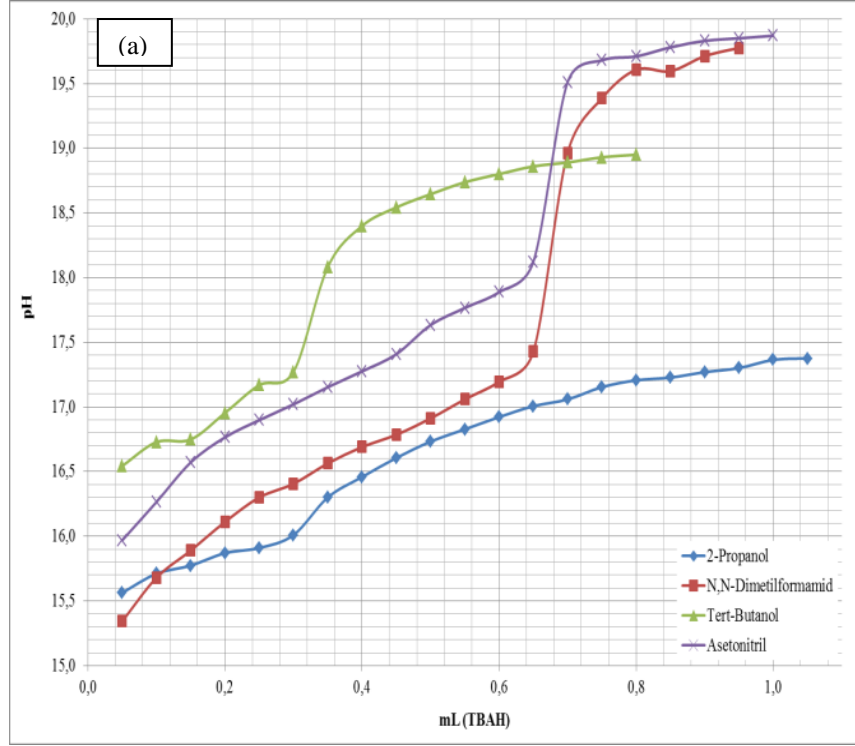
Şekil 37. 9. Bileşiğin titrasyonundan elde edilen pH-mL (a), mV-mL (b) grafiği



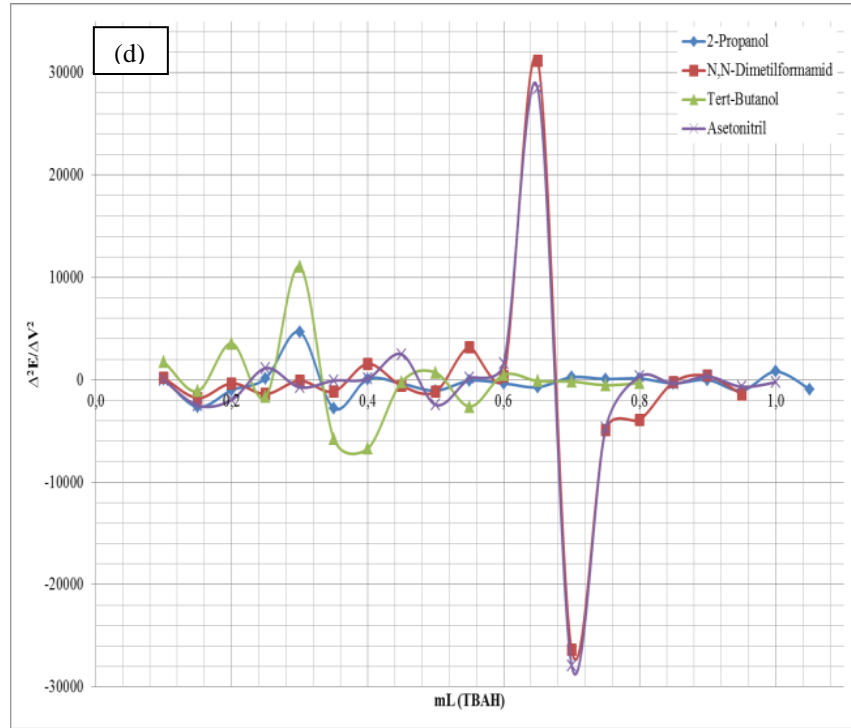
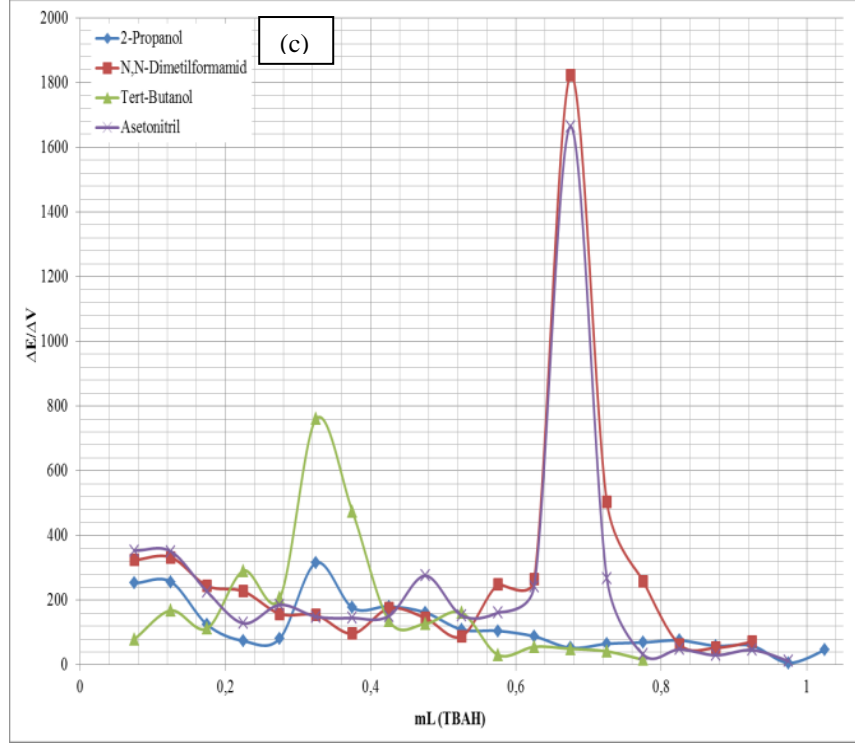
Şekil 38. 9. Bileşiğin titrasyonundan elde edilen $\Delta E/\Delta V$ -mL (c), $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -mL (d) grafiği

Tablo 10. 10. Bileşğin titrasyonundan elde edilen değerlerin ortalaması.

TİTRANT (TBAH mL)	ÇALIŞILAN ÇÖZÜCÜLER							
	2-PROPANOL		DMF		TERT-BUTANOL		ASETONİTRİL	
	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
0,050	15,56	-472,9	15,34	-471,5	16,54	-560,0	15,97	-522,1
0,100	15,71	-485,5	15,68	-487,7	16,73	-564,0	16,26	-539,8
0,150	15,77	-498,4	15,89	-504,4	16,75	-572,4	16,57	-557,4
0,200	15,87	-504,6	16,11	-516,6	16,95	-578,0	16,76	-568,7
0,250	15,91	-508,3	16,30	-528,0	17,17	-592,6	16,90	-575,1
0,300	16,01	-512,4	16,41	-535,9	17,27	-602,9	17,02	-584,4
0,350	16,30	-528,2	16,56	-543,6	18,08	-640,9	17,15	-591,9
0,400	16,46	-537,0	16,69	-548,4	18,40	-664,6	17,28	-599,1
0,450	16,61	-546,1	16,78	-557,1	18,54	-671,5	17,41	-606,7
0,500	16,73	-554,2	16,91	-564,4	18,64	-677,8	17,63	-620,5
0,550	16,83	-559,7	17,06	-568,8	18,74	-685,9	17,77	-628,1
0,600	16,92	-564,9	17,20	-581,3	18,80	-687,5	17,89	-636,2
0,650	17,01	-569,4	17,43	-594,5	18,86	-690,3	18,12	-648,3
0,700	17,06	-572,0	18,96	-685,6	18,89	-692,8	19,51	-731,5
0,750	17,15	-575,3	19,39	-710,8	18,93	-694,9	19,68	-744,9
0,800	17,21	-578,7	19,61	-723,7	18,95	-695,7	19,71	-746,5
0,850	17,23	-582,5	19,60	-726,9			19,78	-748,9
0,900	17,27	-585,5	19,71	-729,5			19,83	-750,4
0,950	17,30	-588,4	19,78	-733,1			19,85	-752,7
1,000	17,36	-588,7					19,87	-753,3
1,050	17,37	-591,0						



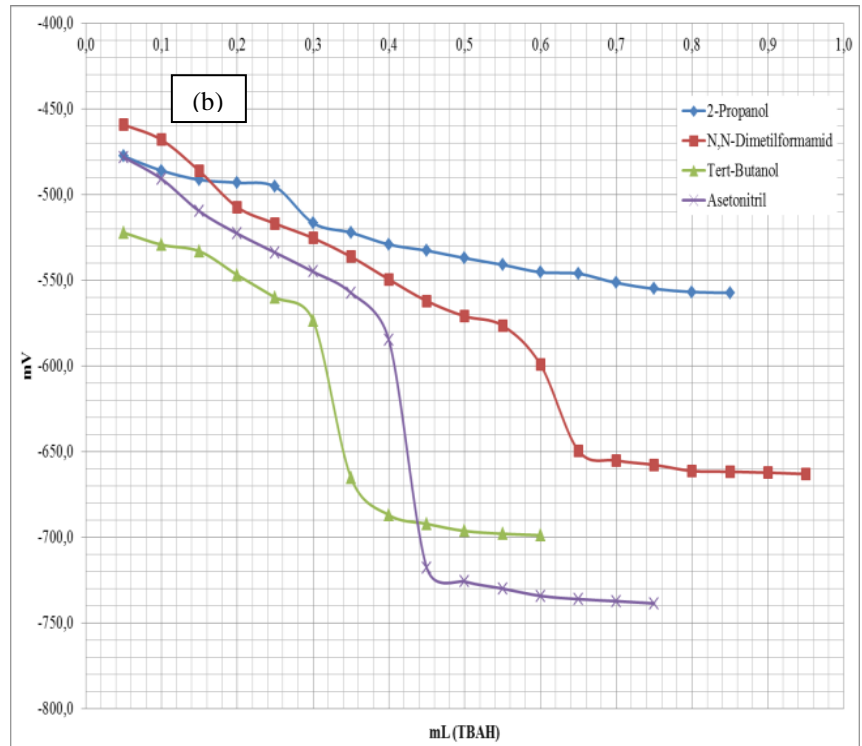
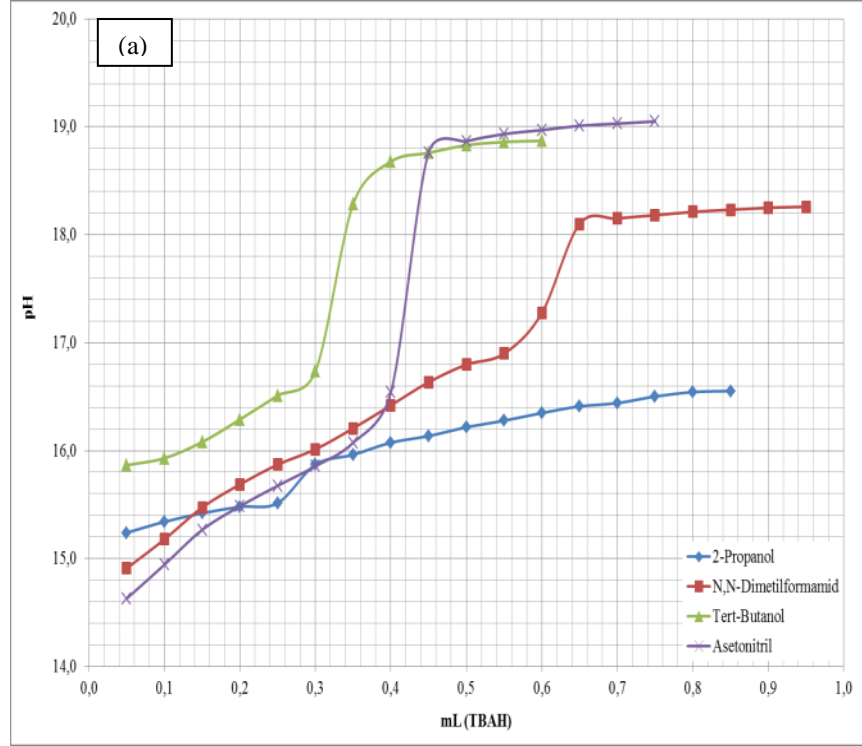
Şekil 39. 10. Bileşiğin titrasyonundan elde edilen pH-mL (a), mV-mL (b) grafiği



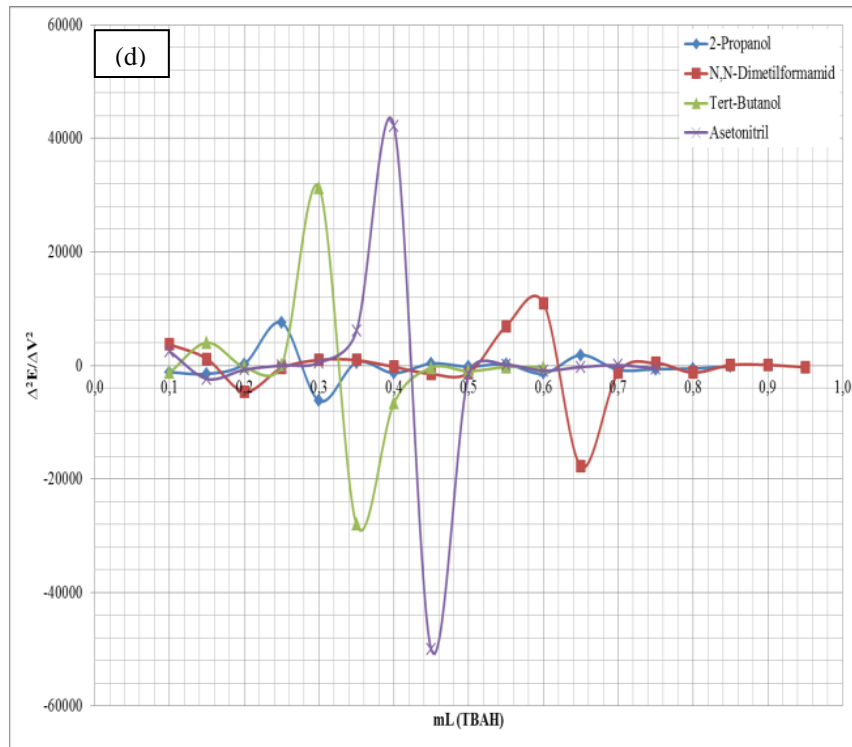
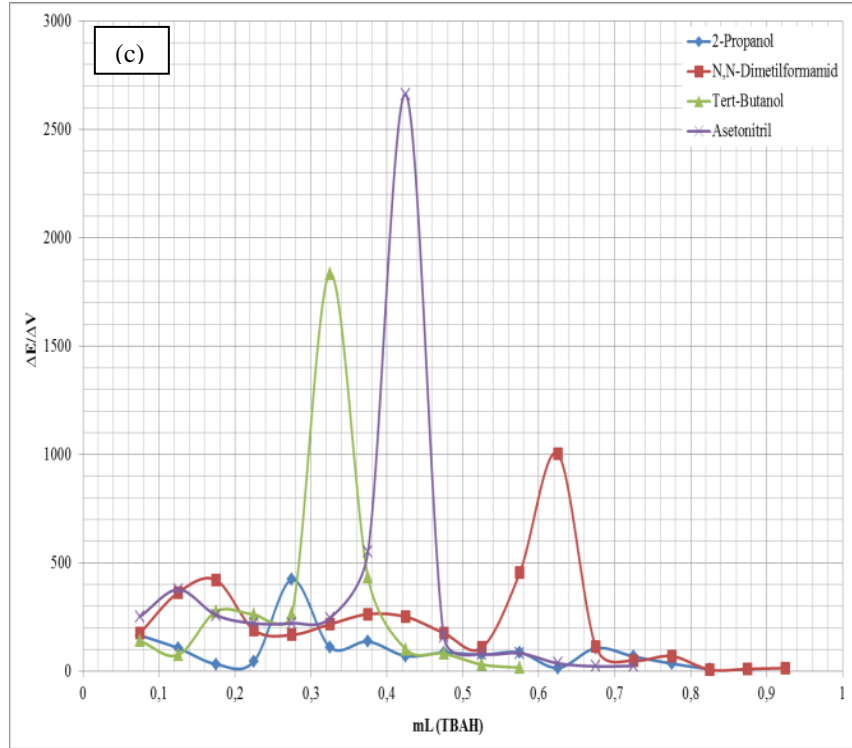
Şekil 40. 10. Bileşiğin titrasyonundan elde edilen $\Delta E/\Delta V$ -mL (c), $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -mL (d) grafiği

Tablo 11. 11. Bileşğin titrasyonundan elde edilen değerlerin ortalaması.

TİTRANT (TBAH mL)	ÇALIŞILAN ÇÖZÜCÜLER							
	2-PROPANOL		DMF		TERT-BUTANOL		ASETONİTRİL	
	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
0,050	15,24	-477,7	14,91	-459,3	15,87	-522,3	14,63	-478,3
0,100	15,34	-486,1	15,18	-468,2	15,93	-529,4	14,94	-491,0
0,150	15,42	-491,5	15,47	-486,4	16,08	-533,2	15,27	-509,9
0,200	15,48	-493,2	15,69	-507,5	16,29	-547,0	15,49	-522,9
0,250	15,51	-495,6	15,87	-517,0	16,51	-560,2	15,68	-534,0
0,300	15,87	-516,7	16,01	-525,5	16,73	-573,7	15,86	-545,1
0,350	15,96	-522,3	16,21	-536,4	18,29	-665,4	16,07	-557,5
0,400	16,07	-529,3	16,42	-549,6	18,68	-687,2	16,54	-585,0
0,450	16,14	-532,8	16,63	-562,2	18,76	-692,3	18,76	-718,0
0,500	16,22	-537,2	16,80	-571,1	18,83	-696,4	18,87	-726,0
0,550	16,28	-541,1	16,90	-576,6	18,86	-698,0	18,93	-730,1
0,600	16,35	-545,4	17,28	-599,4	18,87	-698,9	18,97	-734,3
0,650	16,41	-546,3	18,10	-649,6			19,01	-736,2
0,700	16,44	-551,7	18,15	-655,3			19,03	-737,4
0,750	16,50	-555,1	18,18	-657,8			19,05	-738,7
0,800	16,54	-556,9	18,21	-661,4				
0,850	16,55	-557,5	18,23	-661,8				
0,900			18,25	-662,4				
0,950			18,26	-663,2				



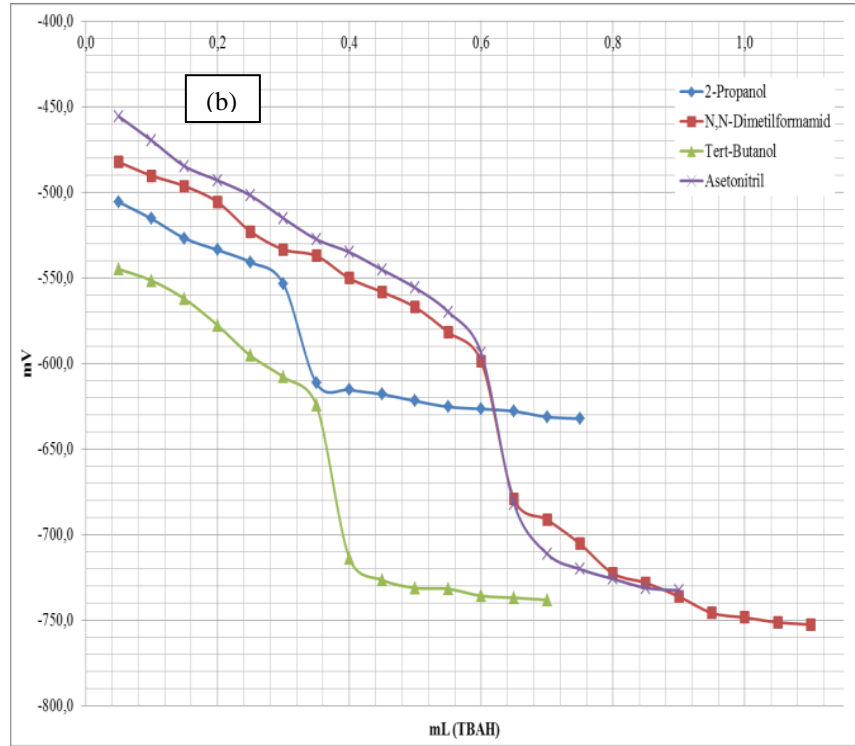
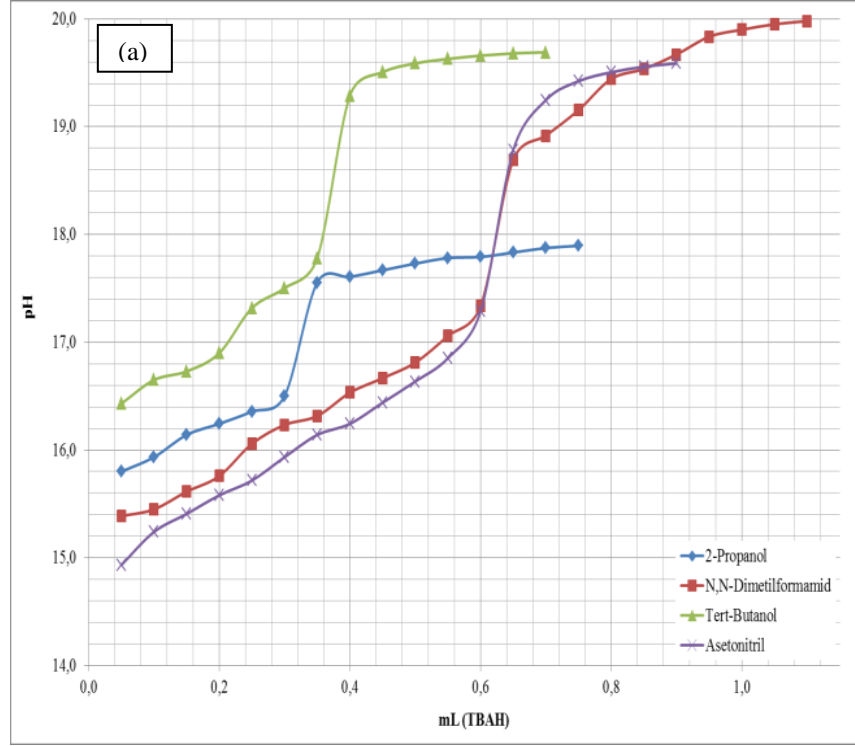
Şekil 41. 11. Bileşiğin titrasyonundan elde edilen pH-mL (a), mV-mL (b) grafiği.



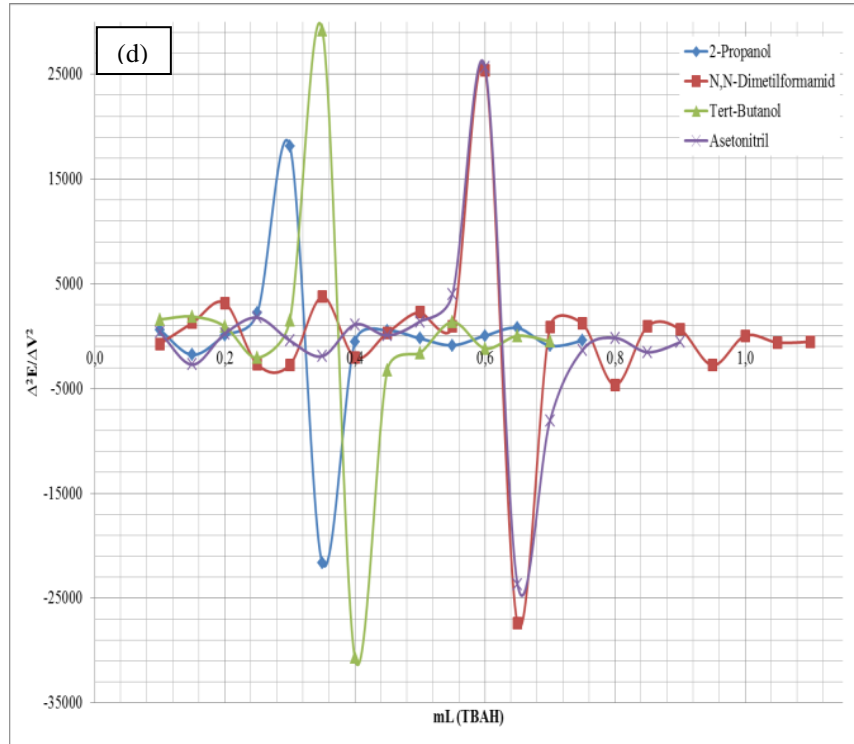
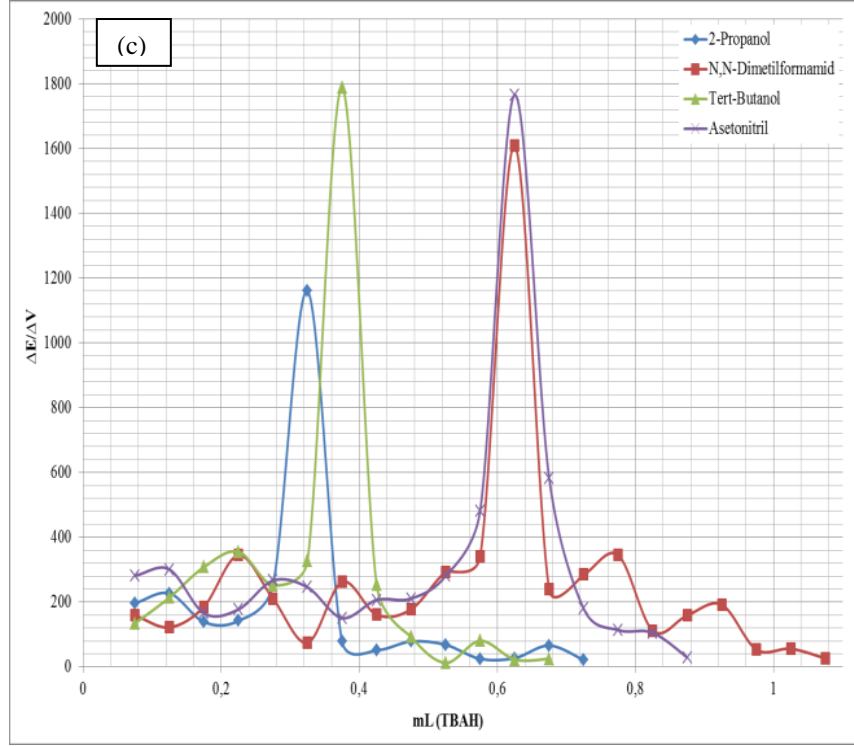
Şekil 42. 11. Bileşiğin titrasyonundan elde edilen $\Delta E/\Delta V$ -mL (c), $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -mL (d) grafiği.

Tablo 12. 12. Bileşğin titrasyonundan elde edilen değerlerin ortalaması.

TİTRANT (TBAH mL)	ÇALIŞILAN ÇÖZÜCÜLER							
	2-PROPANOL		DMF		TERT-BUTANOL		ASETONİTRİL	
	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
0,050	15,80	-505,8	15,39	-482,5	16,43	-545,0	14,93	-455,7
0,100	15,93	-515,6	15,45	-490,4	16,65	-551,7	15,24	-469,8
0,150	16,14	-526,9	15,61	-496,5	16,73	-562,4	15,41	-484,8
0,200	16,24	-533,9	15,76	-505,8	16,90	-577,8	15,58	-493,1
0,250	16,36	-541,0	16,06	-523,0	17,32	-595,6	15,72	-502,0
0,300	16,50	-553,7	16,23	-533,5	17,50	-608,2	15,93	-515,3
0,350	17,55	-611,7	16,32	-537,3	17,78	-624,6	16,14	-527,6
0,400	17,61	-615,6	16,53	-550,4	19,29	-713,9	16,24	-535,1
0,450	17,67	-618,2	16,67	-558,4	19,50	-726,6	16,44	-545,4
0,500	17,73	-622,1	16,81	-567,3	19,59	-731,3	16,64	-555,9
0,550	17,78	-625,5	17,06	-581,9	19,63	-731,9	16,85	-570,0
0,600	17,79	-626,7	17,34	-599,0	19,66	-735,9	17,29	-594,0
0,650	17,83	-628,1	18,69	-679,4	19,68	-737,1	18,78	-682,3
0,700	17,87	-631,4	18,92	-691,3	19,69	-738,3	19,25	-711,4
0,750	17,89	-632,4	19,15	-705,6			19,42	-720,3
0,800			19,44	-722,8			19,50	-726,0
0,850			19,54	-728,4			19,56	-731,3
0,900			19,67	-736,3			19,59	-732,7
0,950			19,84	-745,9				
0,100			19,90	-748,6				
0,150			19,95	-751,4				
0,200			19,98	-752,7				



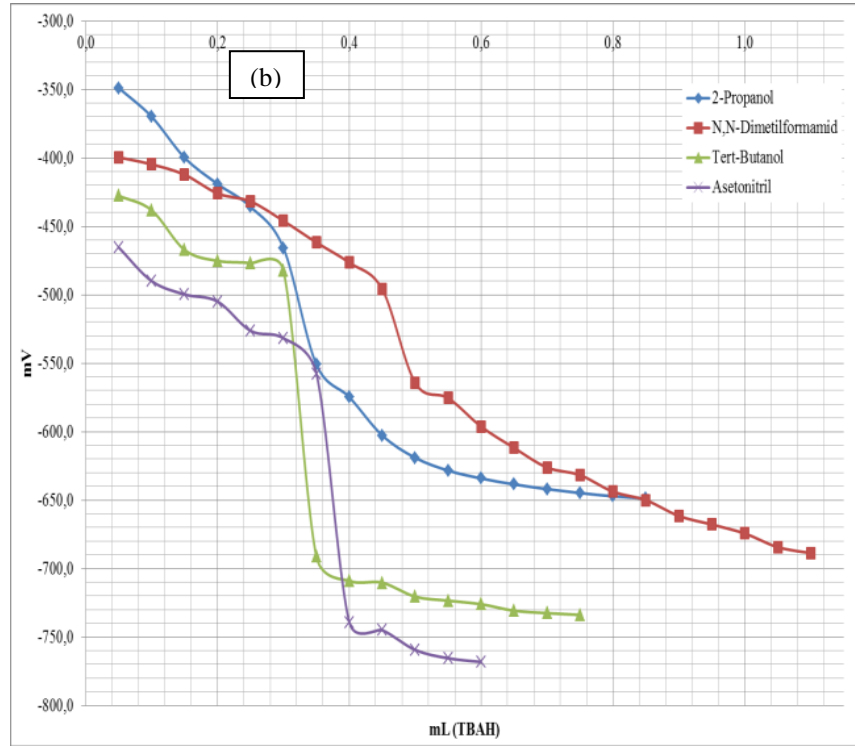
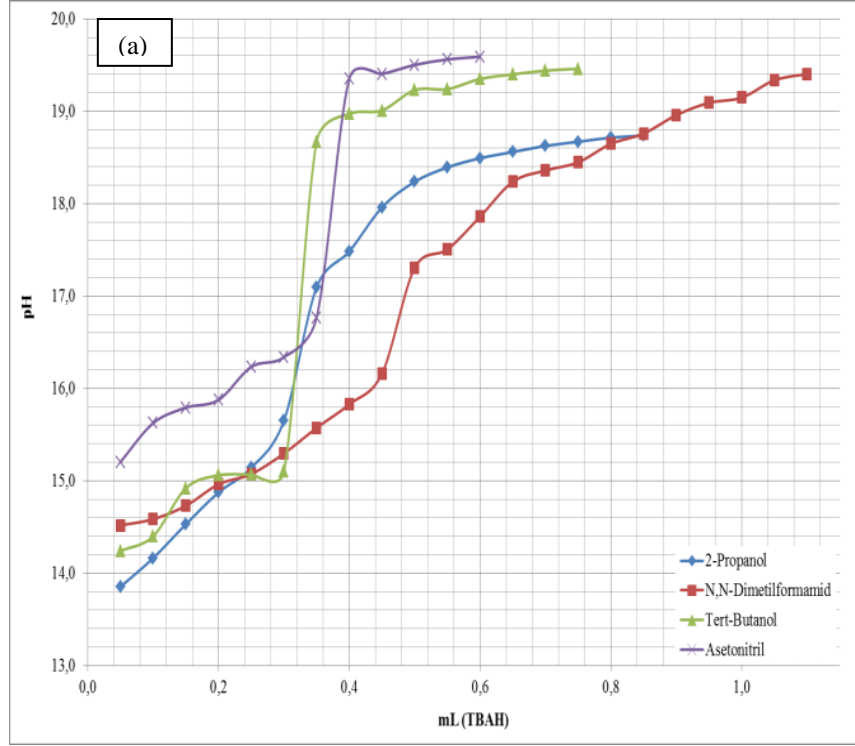
Şekil 43. 12. Bileşiğin titrasyonundan elde edilen pH-mL (a), mV-mL (b) grafiği.



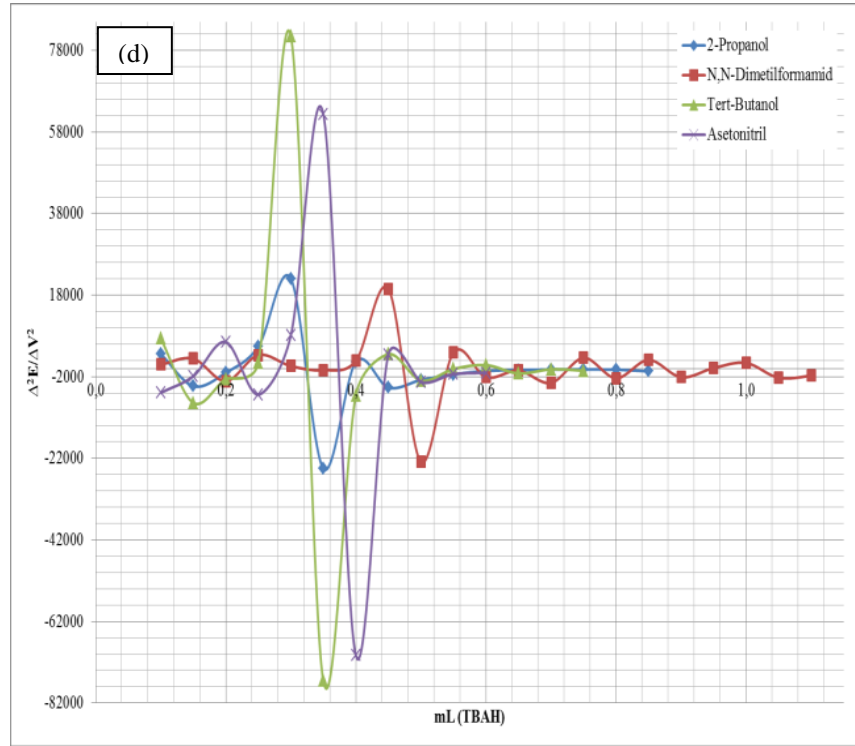
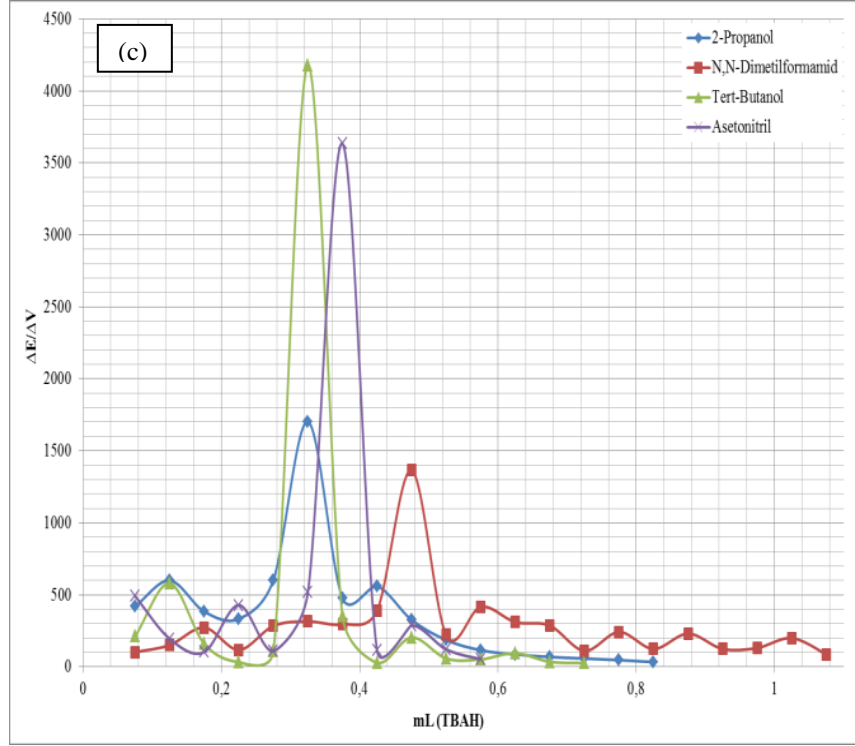
Şekil 44. 12. Bileşiğin titrasyonundan elde edilen), $\Delta E/\Delta V$ -mL (c), $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -mL (d) grafiği.

Tablo 13. 13. Bileşğin titrasyonundan elde edilen değerlerin ortalaması.

TİTRANT (TBAH mL)	ÇALIŞILAN ÇÖZÜCÜLER							
	2-PROPANOL		DMF		TERT-BUTANOL		ASETONİTRİL	
	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
0,050	13,85	-348,9	14,52	-399,6	14,24	-427,6	15,20	-465,4
0,100	14,16	-369,9	14,59	-404,7	14,40	-438,2	15,62	-489,9
0,150	14,53	-399,8	14,73	-412,3	14,92	-467,2	15,79	-499,7
0,200	14,87	-419,0	14,96	-425,9	15,06	-475,2	15,88	-504,8
0,250	15,14	-435,7	15,07	-431,8	15,07	-476,9	16,23	-526,3
0,300	15,65	-465,8	15,30	-446,0	15,10	-482,3	16,34	-531,7
0,350	17,09	-550,9	15,57	-461,8	18,67	-691,2	16,77	-557,6
0,400	17,48	-574,8	15,83	-476,5	18,97	-708,9	19,36	-739,2
0,450	17,96	-602,7	16,16	-496,1	19,01	-710,3	19,40	-745,0
0,500	18,24	-619,0	17,30	-564,3	19,23	-720,5	19,50	-759,4
0,550	18,39	-628,4	17,50	-575,4	19,24	-723,4	19,56	-765,5
0,600	18,49	-634,1	17,86	-596,3	19,35	-726,0	19,59	-768,1
0,650	18,56	-638,5	18,24	-611,8	19,40	-730,7		
0,700	18,63	-641,9	18,36	-626,2	19,44	-732,5		
0,750	18,67	-644,8	18,45	-631,7	19,46	-733,8		
0,800	18,71	-647,1	18,65	-643,8				
0,850	18,74	-648,8	18,76	-650,0				
0,900			18,96	-661,6				
0,950			19,09	-667,8				
0,100			19,15	-674,3				
0,150			19,34	-684,3				
0,200			19,40	-688,6				



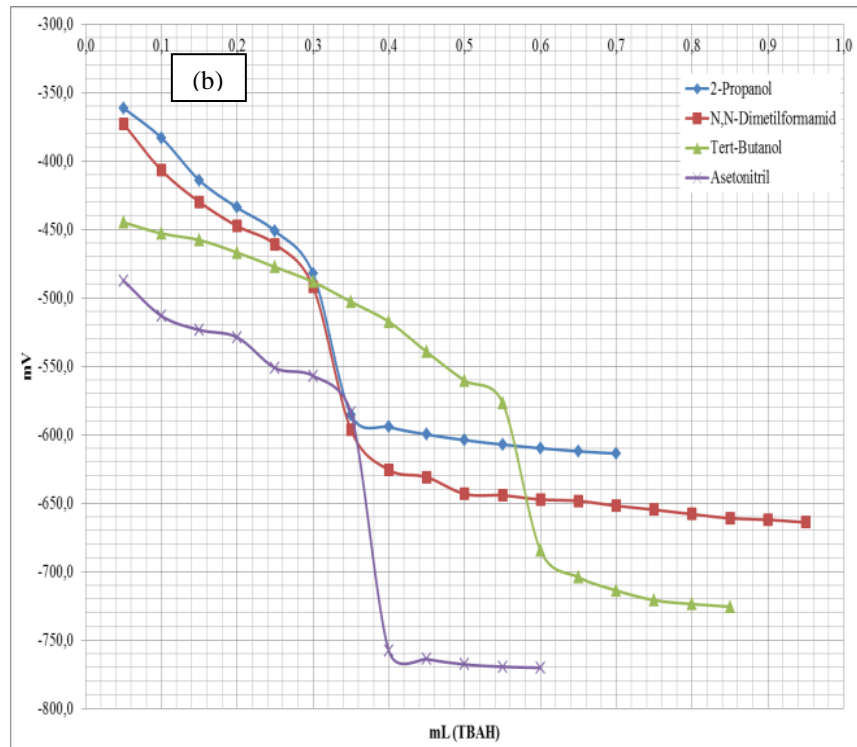
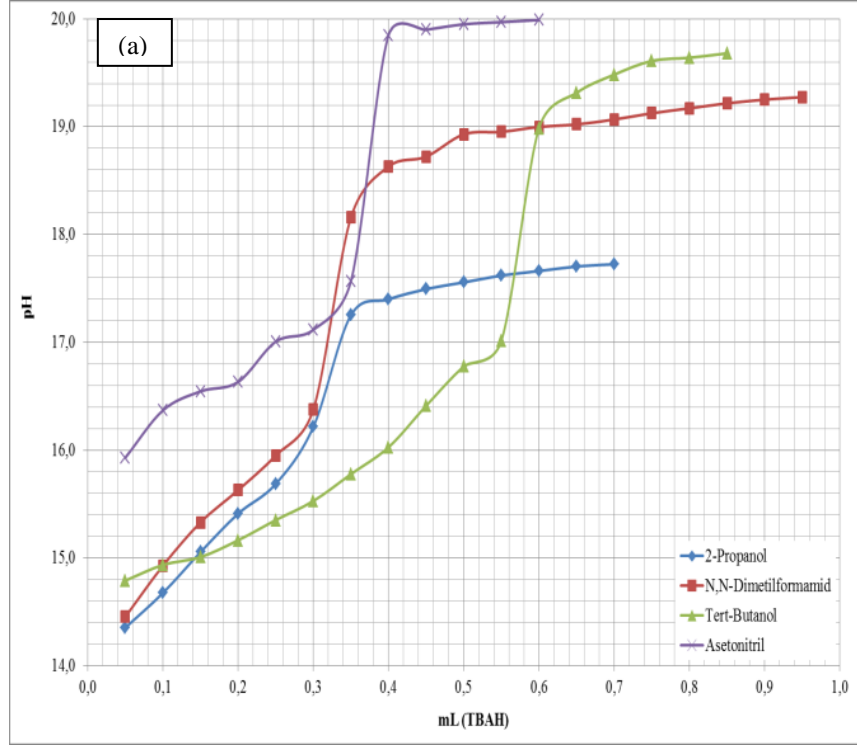
Şekil 45. 13. Bileşiğin titrasyonundan elde edilen pH-mL (a), mV-mL (b) grafiği.



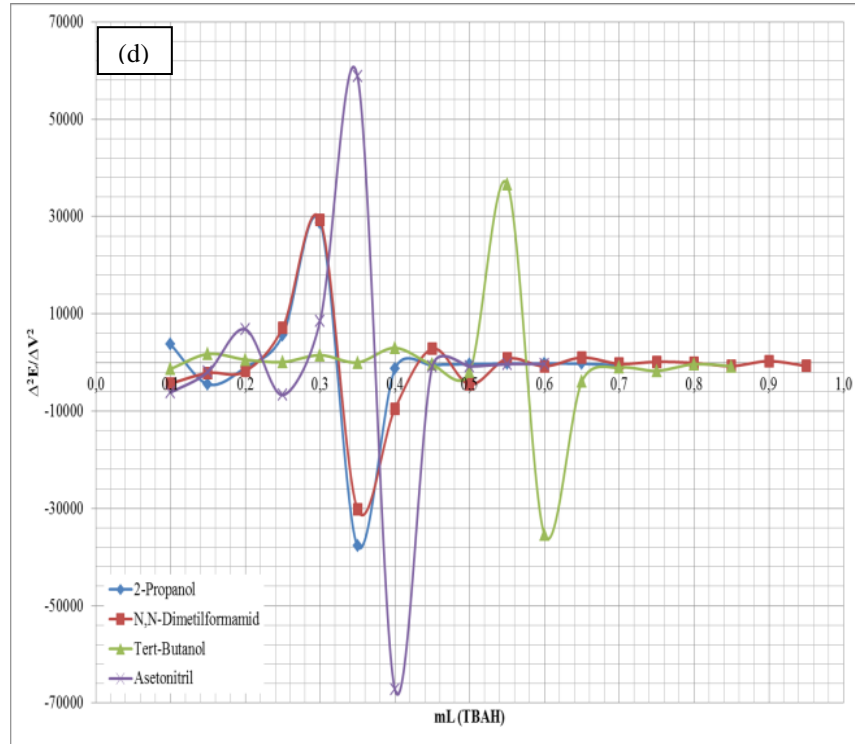
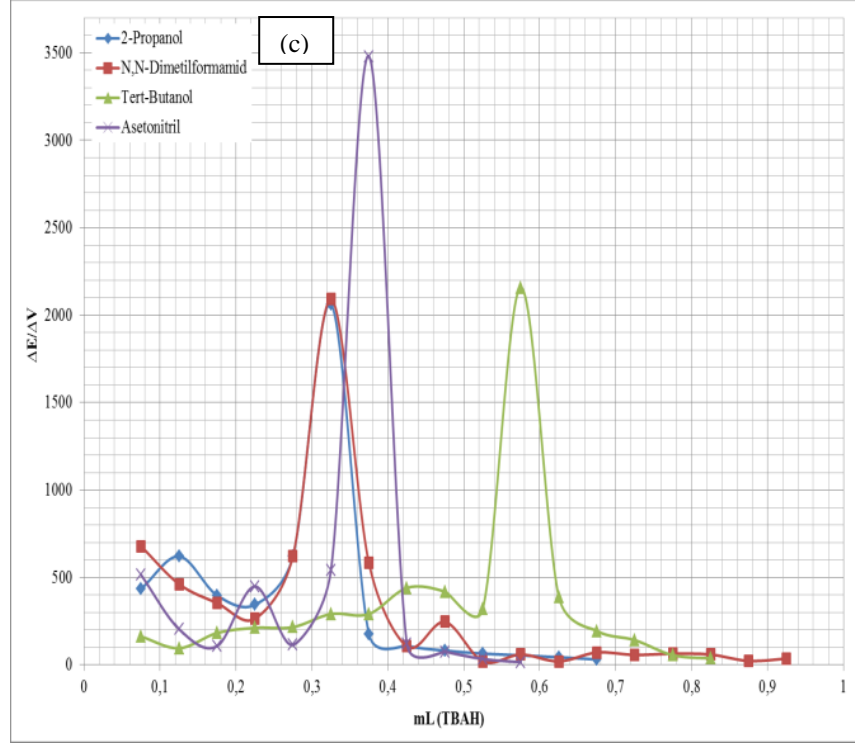
Şekil 46. 13. Bileşiğin titrasyonundan elde edilen $\Delta E/\Delta V$ -mL (c), $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -mL (d) grafiği.

Tablo 14. 14. Bileşğin titrasyonundan elde edilen değerlerin ortalaması.

TİTRANT (TBAH mL)	ÇALIŞILAN ÇÖZÜCÜLER							
	2-PROPANOL		DMF		TERT-BUTANOL		ASETONİTRİL	
	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
0,050	14,35	-361,4	14,45	-372,9	14,79	-444,9	15,93	-487,5
0,100	14,67	-383,2	14,93	-406,9	14,93	-453,0	16,37	-513,3
0,150	15,05	-414,2	15,33	-430,0	15,01	-457,8	16,54	-523,5
0,200	15,41	-434,1	15,63	-447,7	15,16	-467,0	16,63	-528,9
0,250	15,69	-451,4	15,95	-460,9	15,35	-477,6	17,01	-551,3
0,300	16,22	-482,5	16,38	-492,1	15,53	-488,4	17,12	-557,0
0,350	17,25	-585,6	18,16	-596,6	15,78	-502,9	17,57	-584,1
0,400	17,40	-594,4	18,63	-625,7	16,03	-517,5	19,85	-758,1
0,450	17,49	-599,9	18,72	-631,0	16,41	-539,6	19,90	-764,0
0,500	17,56	-604,0	18,93	-643,3	16,78	-560,6	19,95	-767,8
0,550	17,62	-607,2	18,95	-644,3	17,01	-576,7	19,97	-769,5
0,600	17,66	-609,9	19,00	-647,3	18,98	-684,5	19,99	-770,3
0,650	17,70	-612,2	19,02	-648,4	19,31	-704,1		
0,700	17,72	-613,7	19,07	-651,9	19,48	-713,8		
0,750			19,12	-654,8	19,61	-720,9		
0,800			19,17	-658,0	19,64	-723,7		
0,850			19,22	-661,0	19,68	-725,6		
0,900			19,25	-662,2				
0,950			19,27	-664,0				



Şekil 47. 14. Bileşiğin titrasyonundan elde edilen pH-mL (a), mV-mL (b) grafiği.



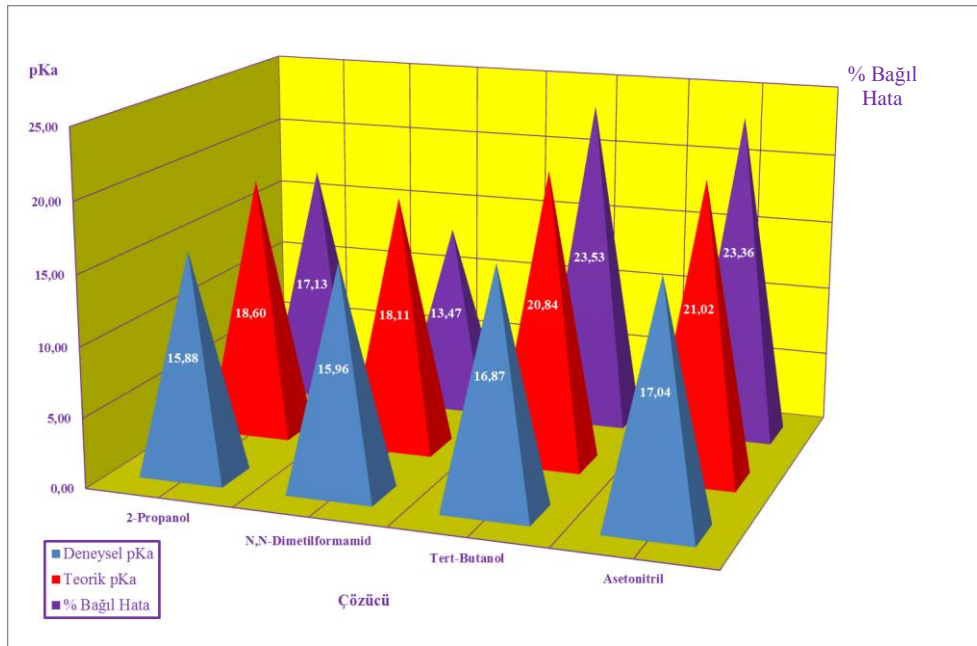
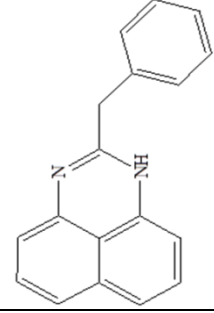
Şekil 48. 14. Bileşğin titrasyonundan elde edilen $\Delta E/\Delta V$ -mL (c), $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -mL (d) grafiği.

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışmamızda on dört farklı perimidin türevi bileşiklerinin asitlik sabitleri ve yarı nötralizasyon değerleri tayin edildi. Çalışma potansiyometrik metod kullanılarak 25°C'de susuz ortamda gerçekleştirildi. Çözücü olarak amfiprotik ve dipolar aprotik çözücüler olan 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitril tercih edildi. Çalışılan on dört farklı perimidin türevi bileşiklerinin molekül yapıları Şekil 6-19 arasında verilmiştir. Yapılan titrasyonlar sonucu elde edilen değerlerin ortalaması Tablo1-14'de , kullanılan çözücülerdeki elde edilen deneysel ve teorik pKa ile deneysel HNP (mV) değerlerine ait sonuçlar Tablo 15-28'de, bu sonuçların grafiksel gösterimi ise Şekil 49-62 arasında verilmiştir. Ayrıca Amfiprotik (nötral, protojenik ve protofilik), Dipolar aprotik (protofilik ve profobik) ve İner çözücü sınıfına ait toplam 32 (Su (14; Nötral), Metanol (16,5; Nötral), Etanol (18,7; , Nötral), *n*-Propanol (19,2; Nötral), *izo*-Propanol (20,6; Nötral), *n*-Butanol (21,6; Nötral), *tert*-Butanol (22,0; Nötral), Etilen glikol (15,8; Nötral), Formik asit (6,2; Protojenik), Asetik asit (14,5; Protojenik), Etilen diammin (33,0; Protofilik), Formamit (-; Protofilik), Hegzametilfosfortriamit (-; Protofilik), *N*-Metil asetamit (-; Protofilik), *N*-Metil formamit (-; Protofilik), Dimetilsülfoksit (33,0; Protofilik), DMF (18,0; Protofilik), Pridin (-; Protofilik), Tetrahidrofuran (-; Protofilik), Dioksan (-; Protofilik), Propilen Karbonat (-; Profobik), Sülfolan (-; Profobik), Asetonitril (33,0; Profobik), Nitrometan (-; Profobik), Aseton (-; Profobik), Metilisobutilketon (-; Profobik), 1,2-Dikloroetan (-; İner), Kloroform (-; İner), Klorobenzen (-; İner), Benzen (-; İner), Karbontetraklorür (-; İner)) çözücü içerisinde moleküllerin pKa değerleri teorik olarak hesaplanmıştır. Bu teorik hesaplama sonucunda elde edilen değerler Şekil 63-76 arasında grafiksel gösterim şekilde verilmiştir. Çalışılan on dört adet yeni perimidin türevi bileşiğinin deneysel ve teorik pKa değerlerinin karşılaştırılması ve % hata değerleri Tablo 29'da verilmiştir. Çalışılan on dört farklı bileşiğin titrasyonundan elde edilen pH-mL (a), mV-mL (b), $\Delta E/\Delta V$ -mL (c) ve $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -mL (d) grafiği Şekil 21-48 arasında verilmiştir.

Tablo 15. 1. Bileşiğin deneysel ve teorik pKa ile deneysel HNP (mV) değerleri

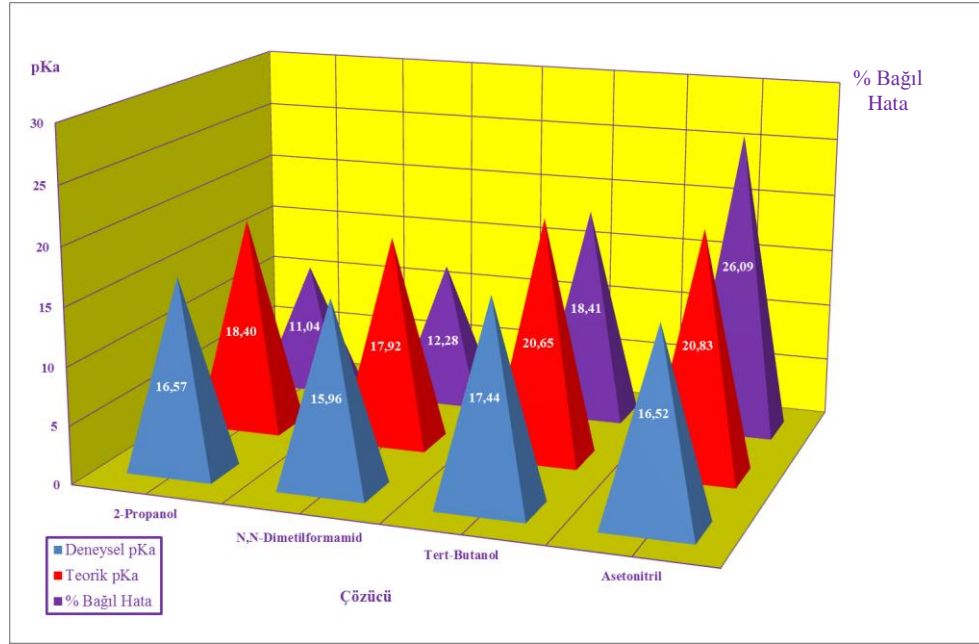
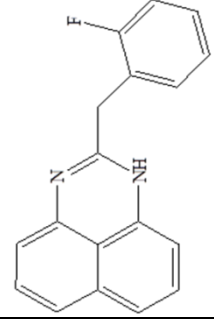
Bileşik	Çözücü	pKa	HNP (mV)	pKa
		(Deneysel)	(Deneysel)	(Teorik)
1	2-Propanol	15,88 ± 0,14	-473,8 ± 6,8	18,60
	N,N-dimetilformamid	15,96 ± 0,12	-507,9 ± 8,2	18,11
	Tert-Butanol	16,87 ± 0,10	-562,7 ± 7,5	20,84
	Asetonitril	17,04 ± 0,11	-572,1 ± 7,3	21,02



Şekil 49. 1. Bileşiğin deneysel ve teorik pKa ile % bağıl hata değerlerinin karşılaştırılması

Tablo 16. 2. Bileşiğin deneysel ve teorik pKa ile deneysel HNP (mV) değerleri

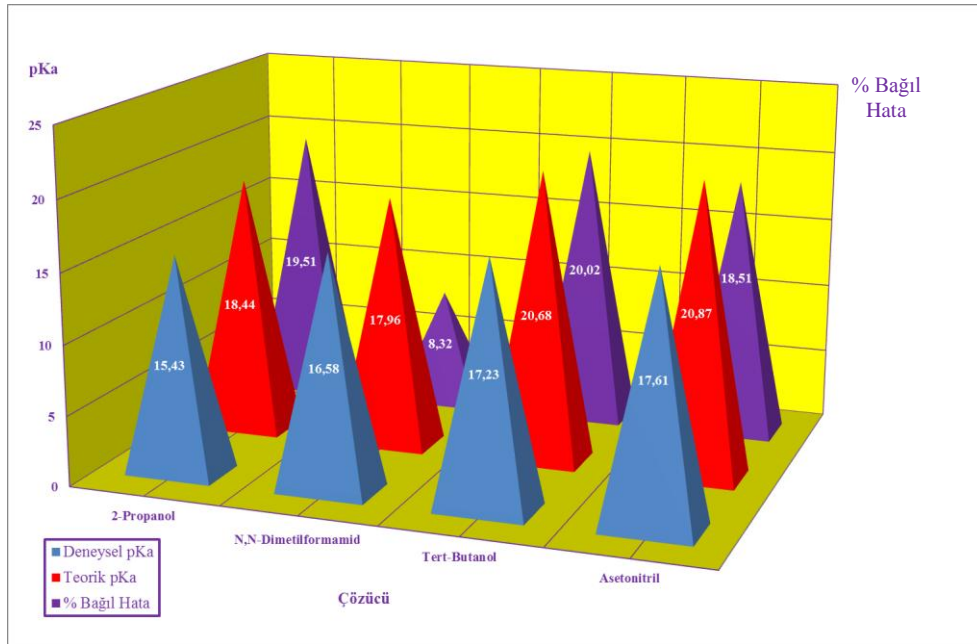
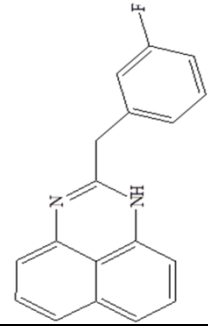
Bileşik	Çözücü	pKa	HNP (mV)	pKa
		(Deneysel)	(Deneysel)	(Teorik)
2	2-Propanol	16,57 ± 0,11	-545,1 ± 7,4	18,40
	N,N-dimetilformamid	15,96 ± 0,09	-507,7 ± 6,6	17,92
	Tert-Butanol	17,44 ± 0,14	-598,9 ± 9,1	20,65
	Asetonitril	16,52 ± 0,08	-545,4 ± 5,9	20,83



Şekil 50. 2. Bileşiğin deneysel ve teorik pKa ile % bağıl hata değerlerinin karşılaştırılması

Tablo 17. 3. Bileşiğin deneysel ve teorik pKa ile deneysel HNP (mV) değerleri

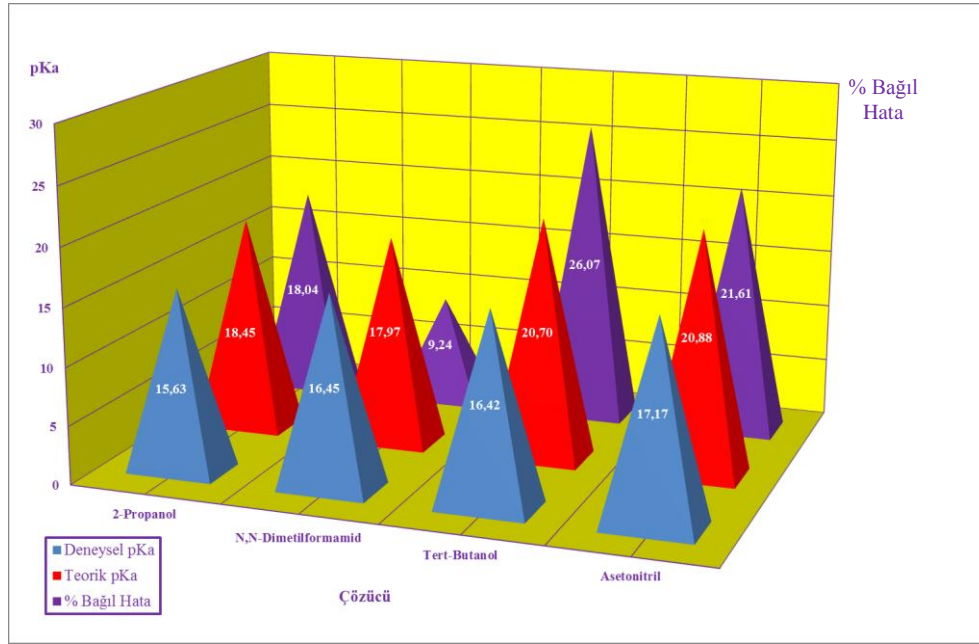
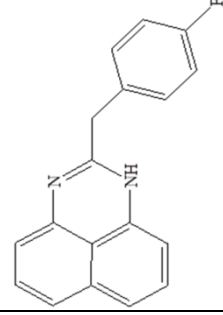
Bileşik	Çözücü	pKa	HNP (mV)	pKa
		(Deneysel)	(Deneysel)	(Teorik)
3	2-Propanol	15,43 ± 0,13	-465,0 ± 4,8	18,44
	N,N-dimetilformamid	16,58 ± 0,12	-544,2 ± 7,3	17,96
	Tert-Butamol	17,23 ± 0,10	-588,7 ± 6,7	20,68
	Asetonitril	17,61 ± 0,14	-606,8 ± 8,1	20,87



Şekil 51. 3. Bileşiğin deneysel ve teorik pKa ile % bağıl hata değerlerinin karşılaştırılması

Tablo 18. 4. Bileşiğin deneysel ve teorik pKa ile deneysel HNP (mV) değerleri

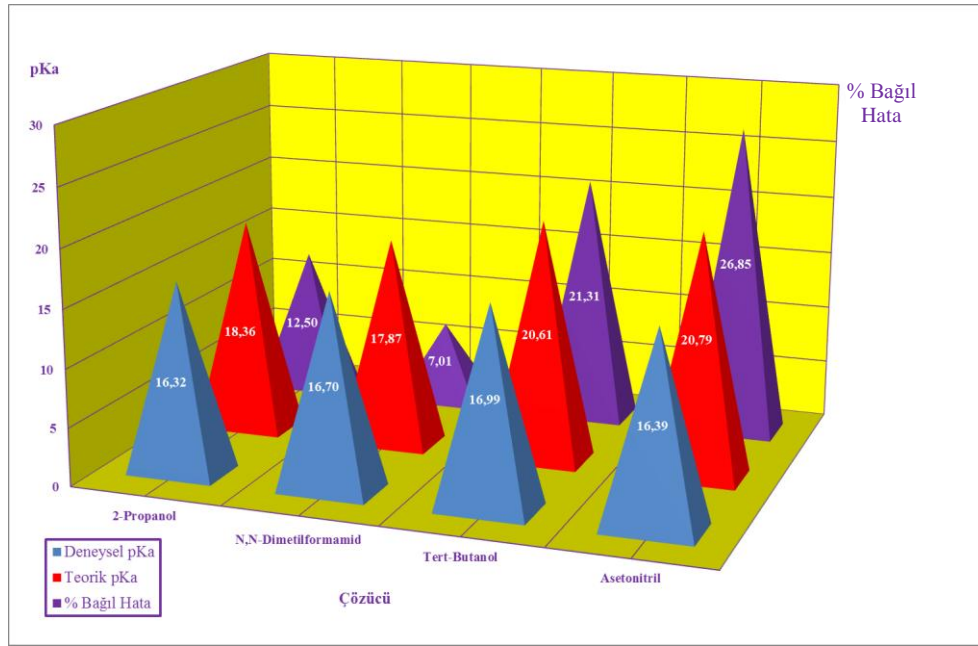
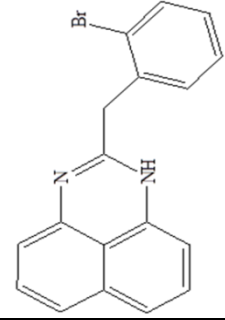
Bileşik	Çözücü	pKa	HNP (mV)	pKa
		(Deneysel)	(Deneysel)	(Teorik)
4	2-Propanol	15,63 ± 0,08	-486,2 ± 8,8	18,45
	N,N-dimetilformamid	16,45 ± 0,13	-538,5 ± 6,5	17,97
	Tert-Butanol	16,42 ± 0,07	-537,4 ± 7,3	20,70
	Asetonitril	17,17 ± 0,12	-581,6 ± 4,8	20,88



Şekil 52. 4. Bileşiğin deneysel ve teorik pKa ile % bağıl hata değerlerinin karşılaştırılması

Tablo 19. 5. Bileşiğin deneysel ve teorik pKa ile deneysel HNP (mV) değerleri

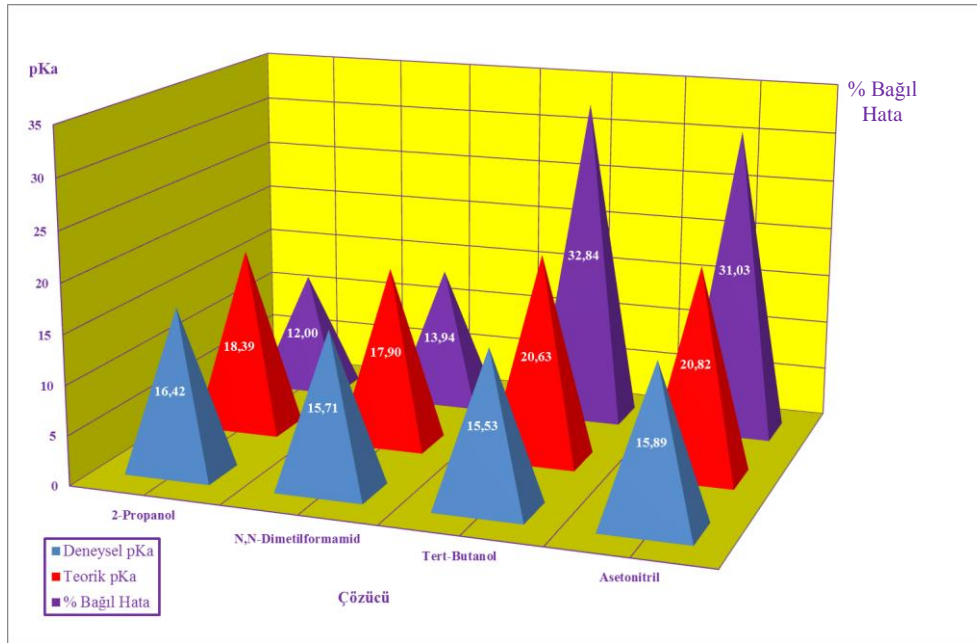
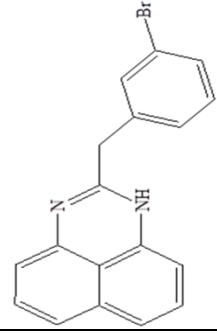
Bileşik	Çözücü	pKa	HNP (mV)	pKa
		(Deneysel)	(Deneysel)	(Teorik)
5	2-Propanol	16,32 ± 0,11	-530,2 ± 6,7	18,36
	N,N-dimetilformamid	16,70 ± 0,14	-551,6 ± 7,7	17,87
	Tert-Butanol	16,99 ± 0,09	-572,3 ± 8,4	20,61
	Asetonitril	16,39 ± 0,11	-534,0 ± 5,6	20,79



Şekil 53. 5. Bileşiğin deneysel ve teorik pKa ile % bağıl hata değerlerinin karşılaştırılması

Tablo 20. 6. Bileşiğin deneysel ve teorik pKa ile deneysel HNP (mV) değerleri

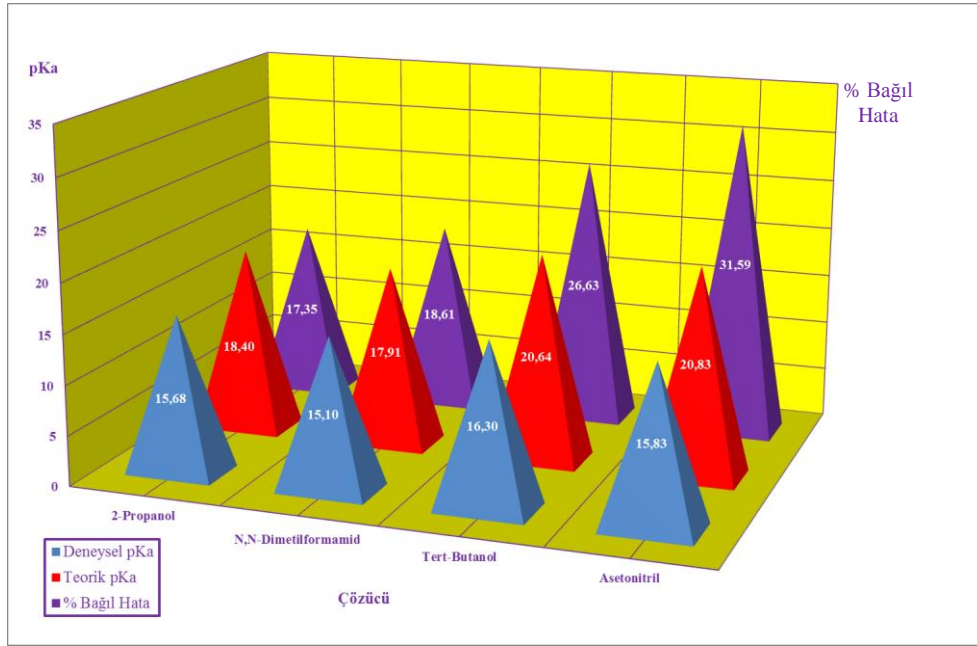
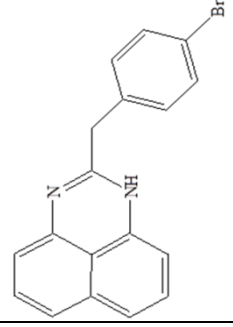
Bileşik	Çözücü	pKa	HNP (mV)	pKa
		(Deneysel)	(Deneysel)	(Teorik)
6	2-Propanol	16,42 ± 0,10	-535,7 ± 8,8	18,39
	N,N-dimetilformamid	15,71 ± 0,12	-411,9 ± 6,9	17,90
	Tert-Butanol	15,53 ± 0,08	-397,9 ± 4,3	20,63
	Asetonitril	15,89 ± 0,14	-421,3 ± 6,5	20,82



Şekil 54. 6. Bileşiğin deneysel ve teorik pKa ile % bağıl hata değerlerinin karşılaştırılması

Tablo 21. 7. Bileşiğin deneysel ve teorik pKa ile deneysel HNP (mV) değerleri

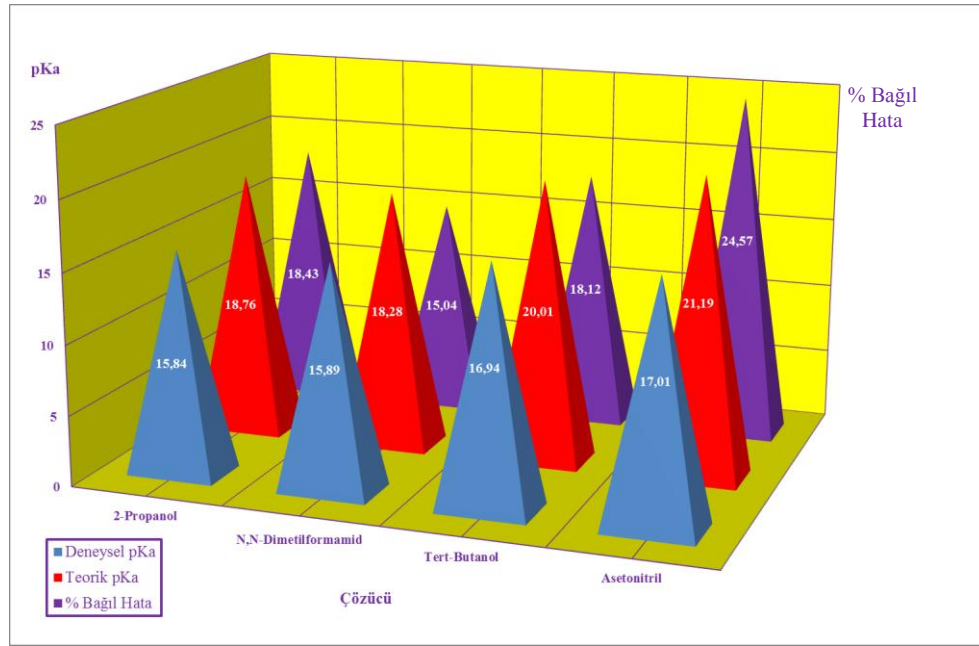
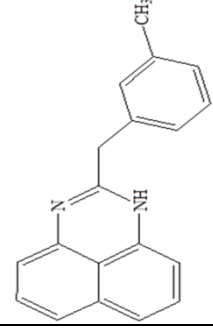
Bileşik	Çözücü	pKa	HNP (mV)	pKa
		(Deneysel)	(Deneysel)	(Teorik)
7	2-Propanol	15,68 ± 0,13	-409,2 ± 7,5	18,40
	N,N-dimetilformamid	15,10 ± 0,07	-375,3 ± 9,3	17,91
	Tert-Butamol	16,30 ± 0,09	-447,7 ± 7,6	20,64
	Asetonitril	15,83 ± 0,11	-499,9 ± 5,9	20,83



Şekil 55. 7. Bileşiğin deneysel ve teorik pKa ile % bağıl hata değerlerinin karşılaştırılması

Tablo 22. 8. Bileşiğin deneysel ve teorik pKa ile deneysel HNP (mV) değerleri

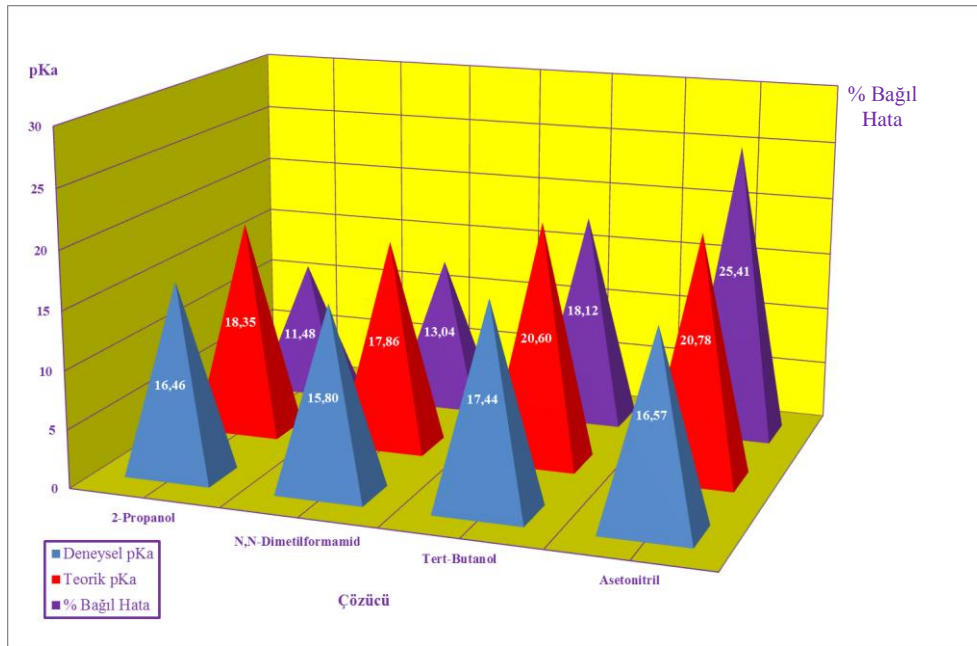
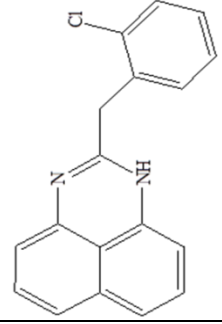
Bileşik	Çözücü	pKa	HNP (mV)	pKa
		(Deneysel)	(Deneysel)	(Teorik)
8	2-Propanol	15,84 ± 0,12	-474,3 ± 6,8	18,76
	<i>N,N</i> -dimetilformamid	15,89 ± 0,06	-505,5 ± 4,7	18,28
	<i>Tert</i> -Butamol	16,94 ± 0,13	-568,0 ± 7,9	20,01
	Asetonitril	17,01 ± 0,10	-572,2 ± 8,7	21,19



Şekil 56. 8. Bileşiğin deneysel ve teorik pKa ile % bağıl hata değerlerinin karşılaştırılması

Tablo 23. 9. Bileşiğin deneysel ve teorik pKa ile deneysel HNP (mV) değerleri

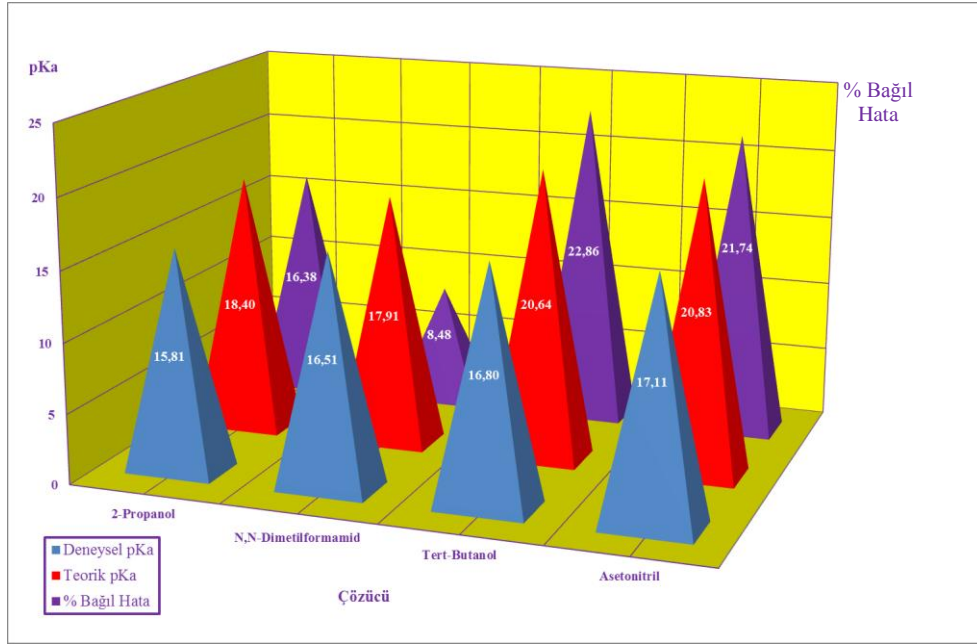
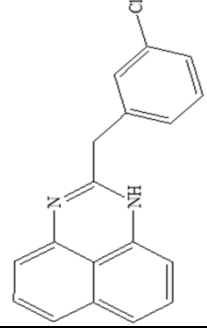
Bileşik	Çözücü	pKa	HNP (mV)	pKa
		(Deneysel)	(Deneysel)	(Teorik)
9	2-Propanol	16,46 ± 0,08	-539,8 ± 5,5	18,35
	N,N-dimetilformamid	15,80 ± 0,10	-489,2 ± 8,6	17,86
	Tert-Butanol	17,44 ± 0,11	-600,6 ± 9,1	20,60
	Asetonitril	16,57 ± 0,07	-547,0 ± 4,9	20,78



Şekil 57. 9. Bileşiğin deneysel ve teorik pKa ile % bağıl hata değerlerinin karşılaştırılması

Tablo 24. 10. Bileşiğin deneysel ve teorik pKa ile deneysel HNP (mV) değerleri

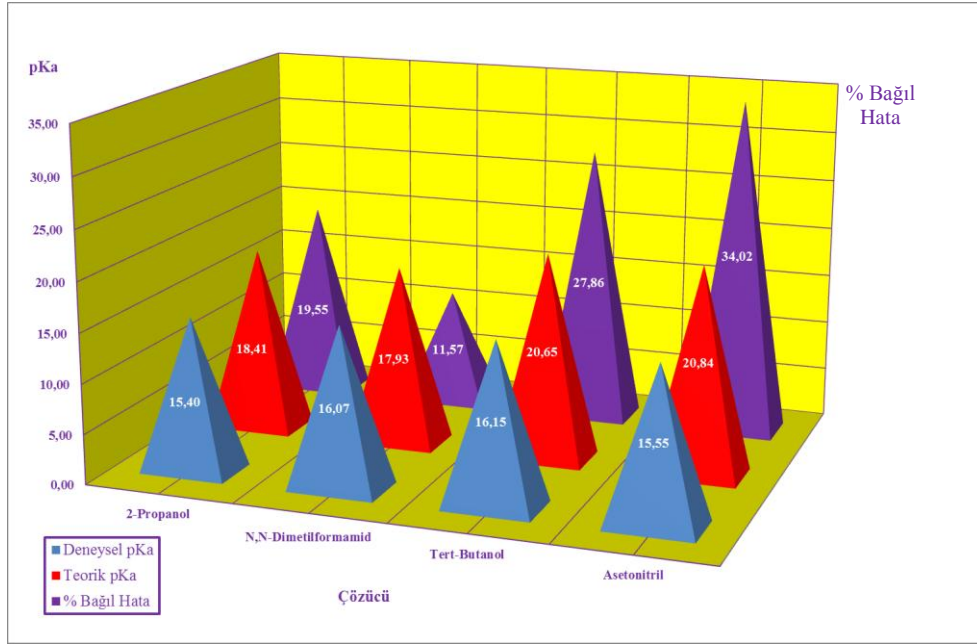
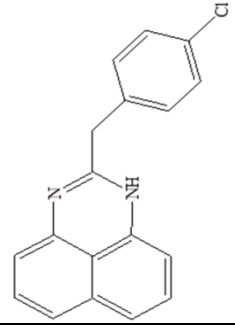
Bileşik	Çözücü	pKa	HNP (mV)	pKa
		(Deneysel)	(Deneysel)	(Teorik)
10	2-Propanol	15,81 ± 0,14	-501,0 ± 8,5	18,40
	N,N-dimetilformamid	16,51 ± 0,09	-541,2 ± 7,3	17,91
	Tert-Butanol	16,80 ± 0,12	-574,1 ± 8,4	20,64
	Asetonitril	17,11 ± 0,10	-589,5 ± 5,8	20,83



Şekil 58. 10. Bileşiğin deneysel ve teorik pKa ile % bağıl hata değerlerinin karşılaştırılması

Tablo 25. 11. Bileşiğin deneysel ve teorik pKa ile deneysel HNP (mV) değerleri

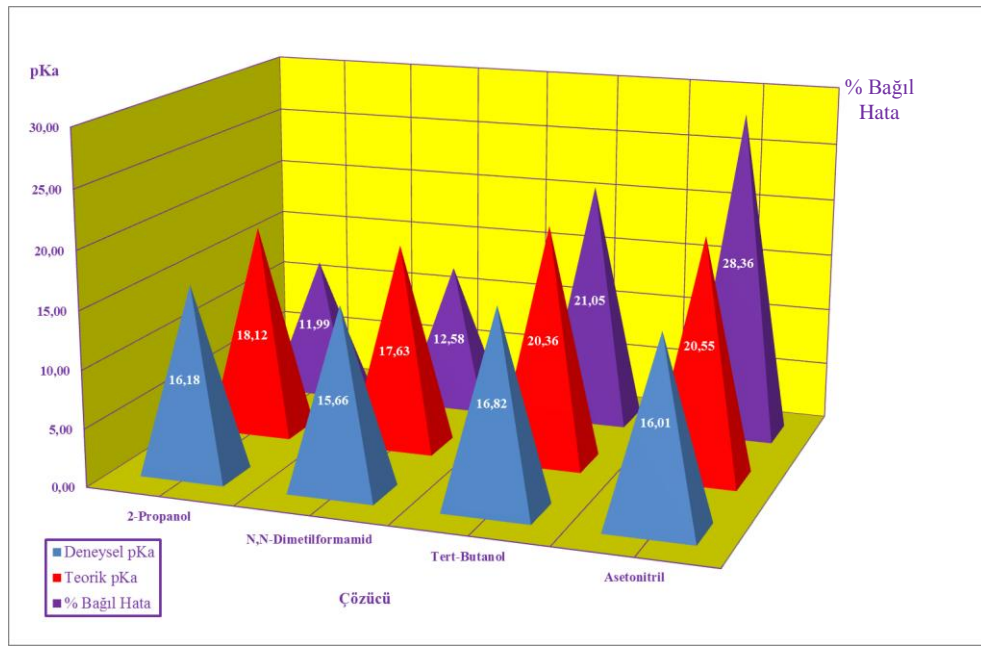
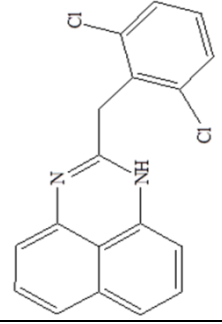
Bileşik	Çözücü	pKa	HNP (mV)	pKa
		(Deneysel)	(Deneysel)	(Teorik)
11	2-Propanol	15,40 ± 0,06	-490,1 ± 6,3	18,41
	N,N-dimetilformamid	16,07 ± 0,11	-528,9 ± 9,4	17,93
	Tert-Butanol	16,15 ± 0,14	-537,1 ± 8,8	20,65
	Asetonitril	15,55 ± 0,07	-526,7 ± 7,9	20,84



Şekil 59. 11. Bileşiğin deneysel ve teorik pKa ile % bağıl hata değerlerinin karşılaştırılması

Tablo 26. 12. Bileşiğin deneysel ve teorik pKa ile deneysel HNP (mV) değerleri

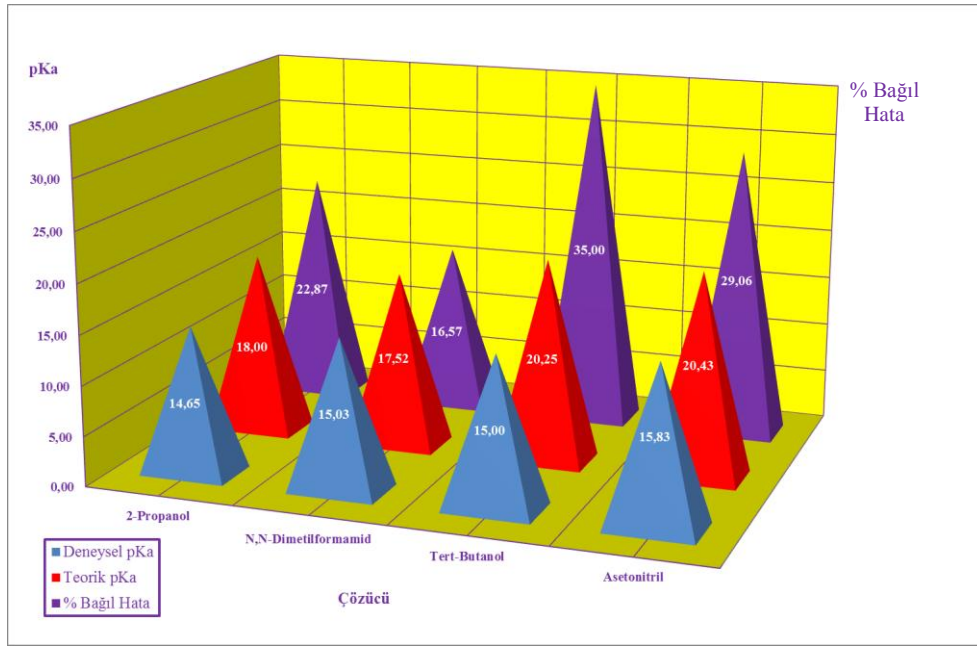
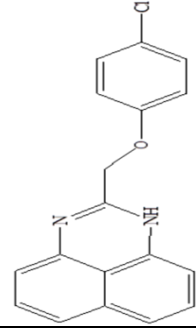
Bileşik	Çözücü	pKa	HNP (mV)	pKa
		(Deneysel)	(Deneysel)	(Teorik)
12	2-Propanol	16,18 ± 0,10	-529,6 ± 9,5	18,12
	N,N-dimetilformamid	15,66 ± 0,13	-534,9 ± 4,8	17,63
	Tert-Butanol	16,82 ± 0,08	-572,3 ± 6,7	20,36
	Asetonitril	16,01 ± 0,11	-519,6 ± 6,1	20,55



Şekil 60. 12. Bileşiğin deneysel ve teorik pKa ile % bağıl hata değerlerinin karşılaştırılması

Tablo 27. 13. Bileşiğin deneysel ve teorik pKa ile deneysel HNP (mV) değerleri

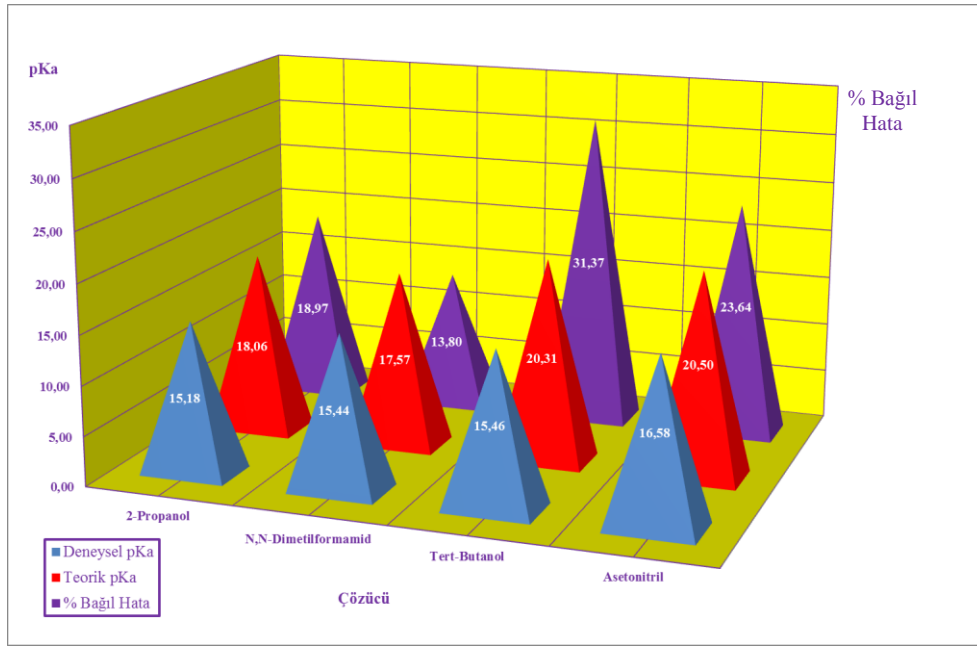
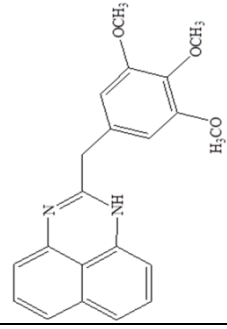
Bileşik	Çözücü	pKa	HNP (mV)	pKa
		(Deneysel)	(Deneysel)	(Teorik)
13	2-Propanol	14,65 ± 0,06	-407,1 ± 5,3	18,00
	N,N-dimetilformamid	15,03 ± 0,08	-429,5 ± 8,6	17,52
	Tert-Butanol	15,00 ± 0,10	-471,7 ± 7,6	20,25
	Asetonitril	15,83 ± 0,09	-502,1 ± 8,2	20,43



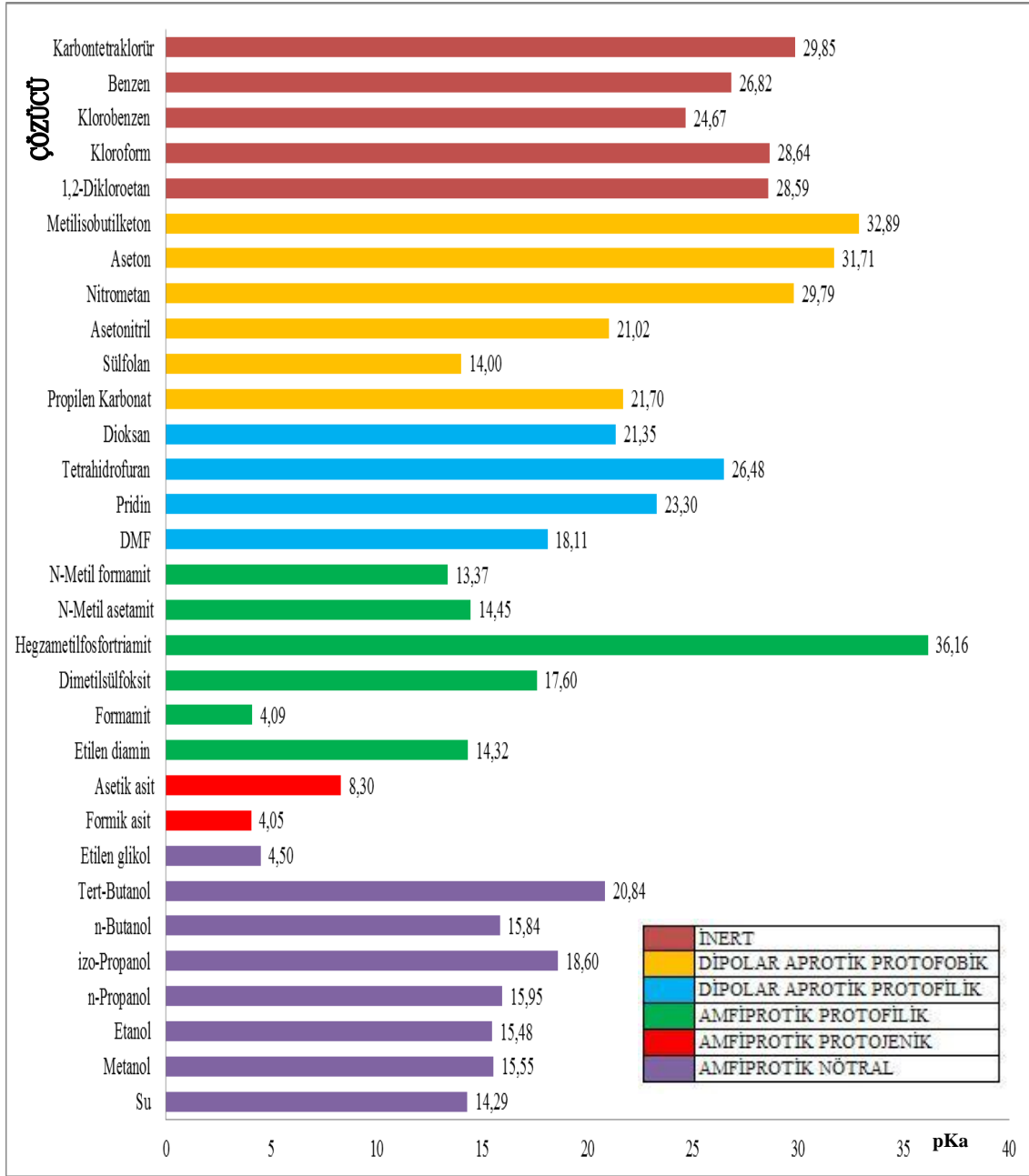
Şekil 61. 13. Bileşiğin deneysel ve teorik pKa ile % bağıl hata değerlerinin karşılaştırılması

Tablo 28. 14. Bileşiğin deneysel ve teorik pKa ile deneysel HNP (mV) değerleri

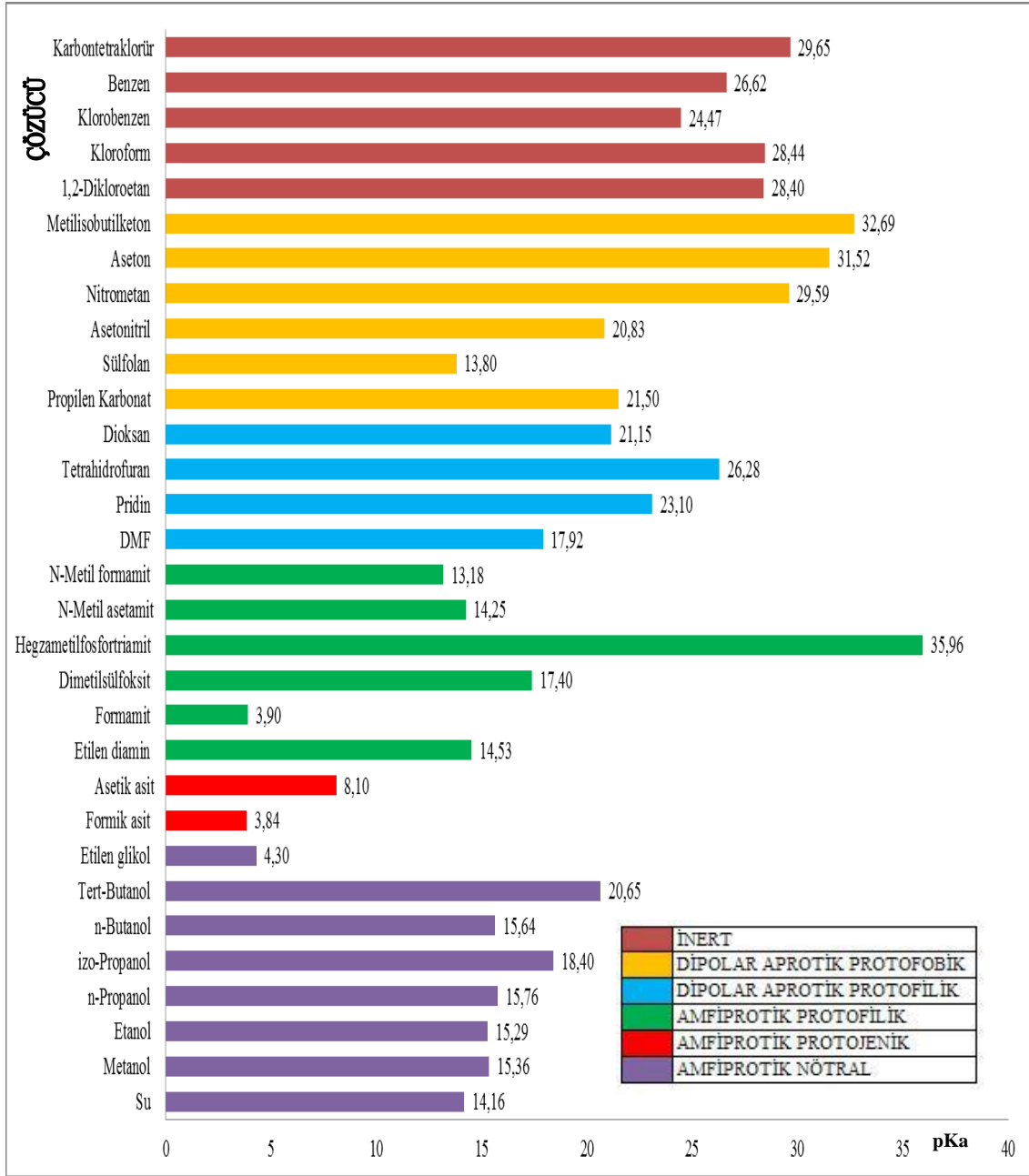
Bileşik	Çözücü	pKa	HNP (mV)	pKa
		(Deneysel)	(Deneysel)	(Teorik)
14	2-Propanol	15,18 ± 0,10	-421,8 ± 9,7	18,06
	<i>N,N</i> -dimetilformamid	15,44 ± 0,13	-436,5 ± 6,8	17,57
	<i>Tert</i> -Butanol	15,46 ± 0,08	-484,5 ± 8,7	20,31
	Asetonitril	16,58 ± 0,08	-526,0 ± 7,5	20,50



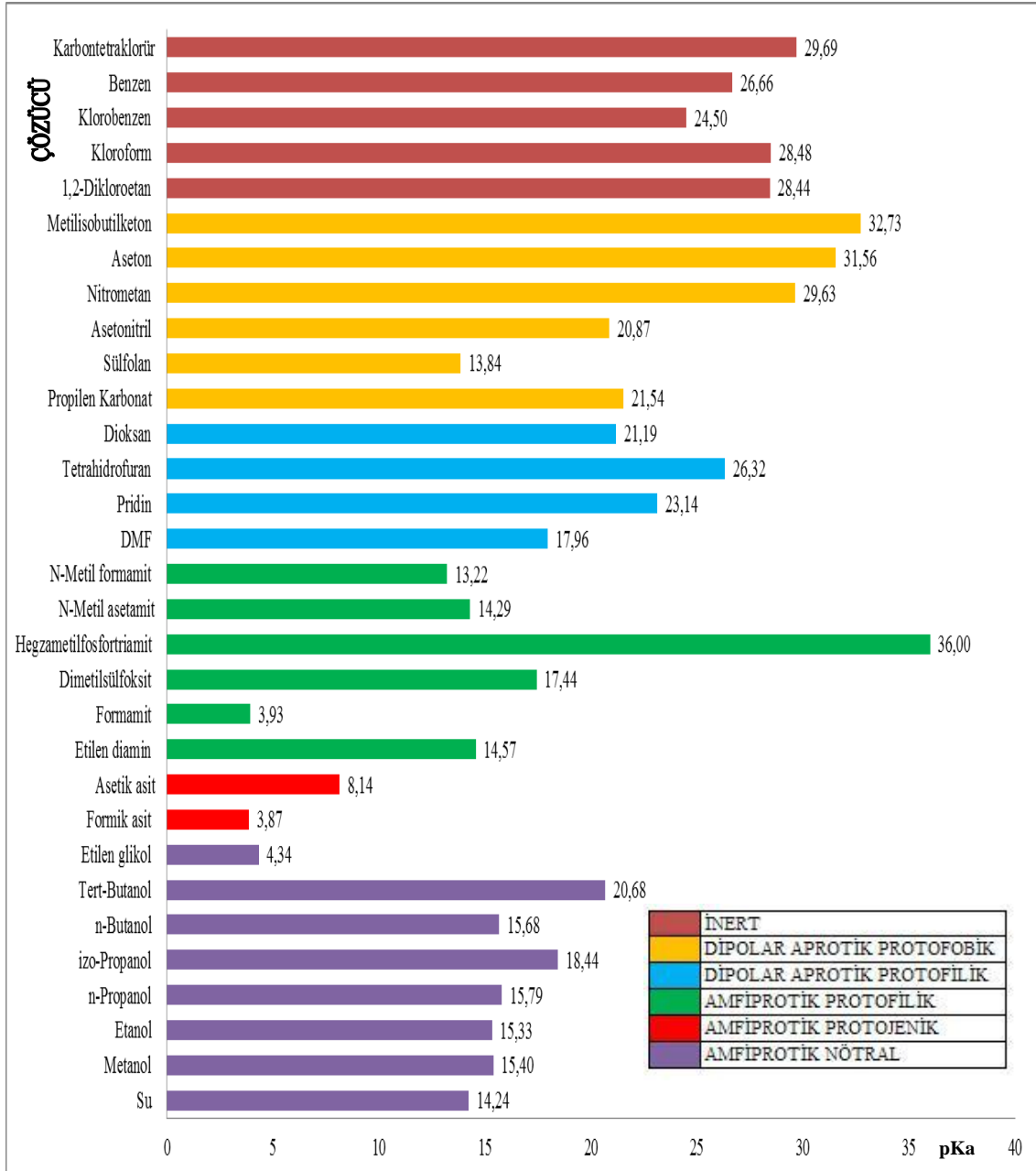
Şekil 62. 14. Bileşiğin deneysel ve teorik pKa ile % bağıl hata değerlerinin karşılaştırılması



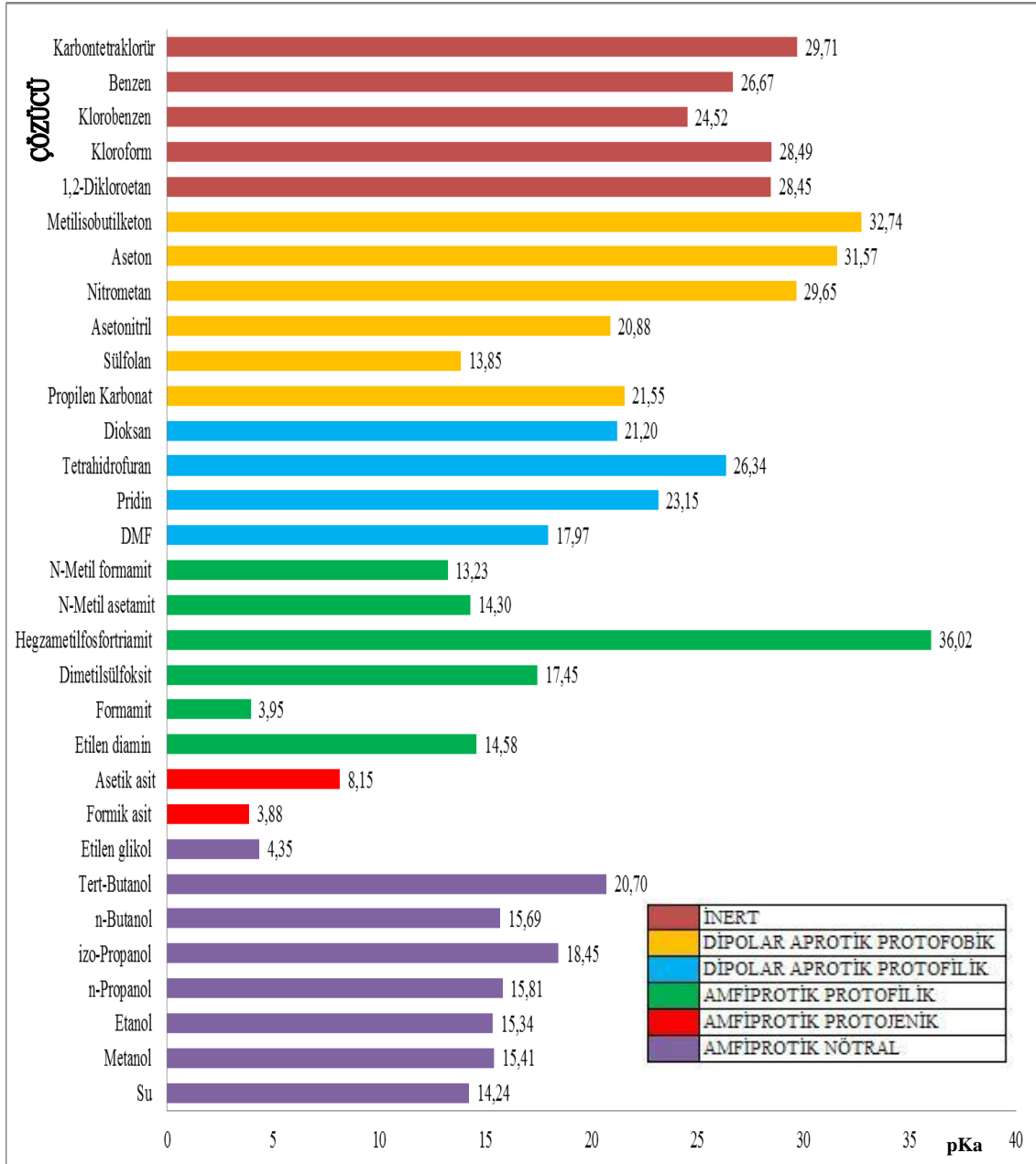
Şekil 63. 1. Molekül için çeşitli çözücü ortamlarında hesaplanan teorik pKa değerleri



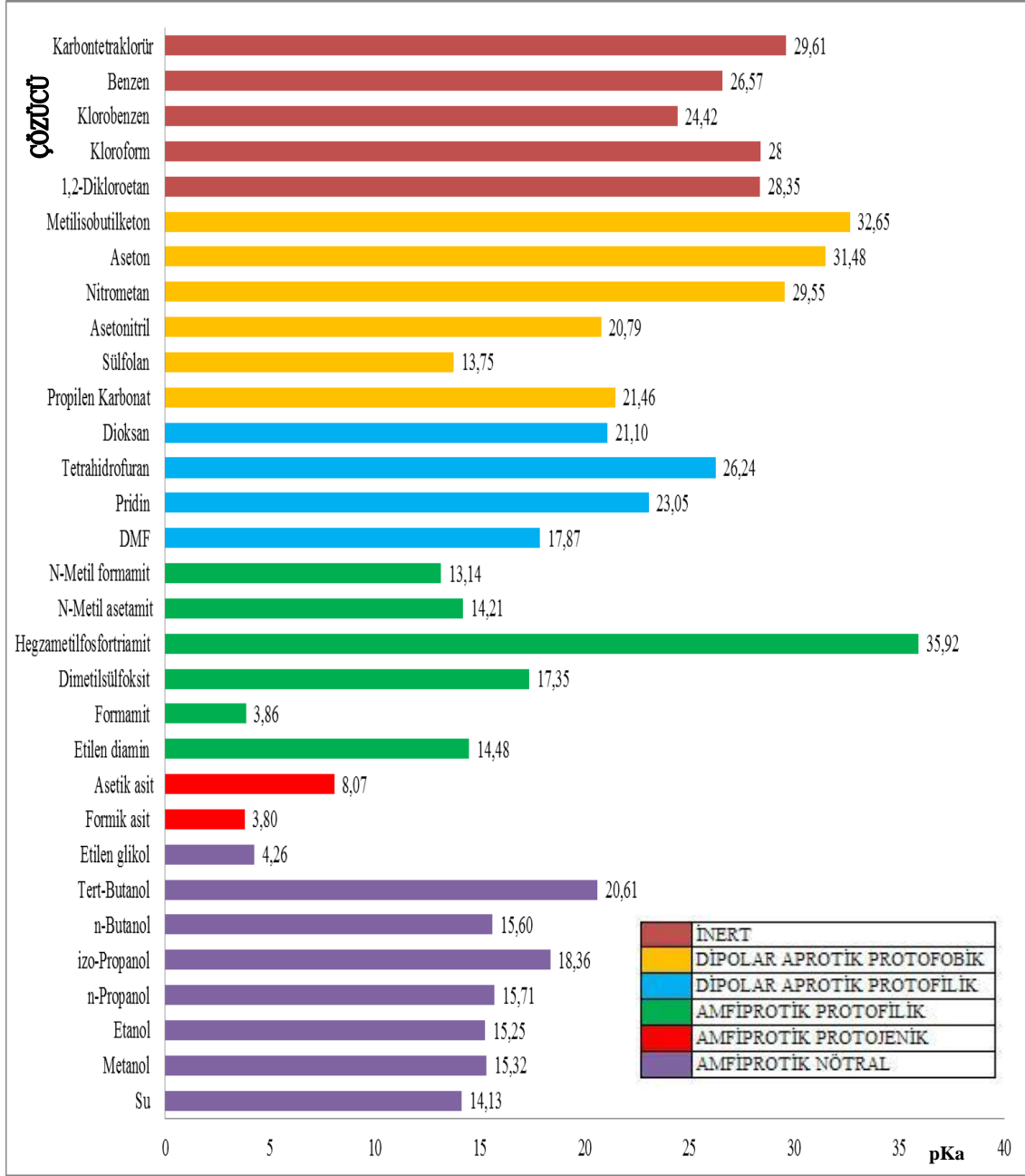
Şekil 64. 2. Molekül için çeşitli çözücü ortamlarında hesaplanan teorik pKa değerleri



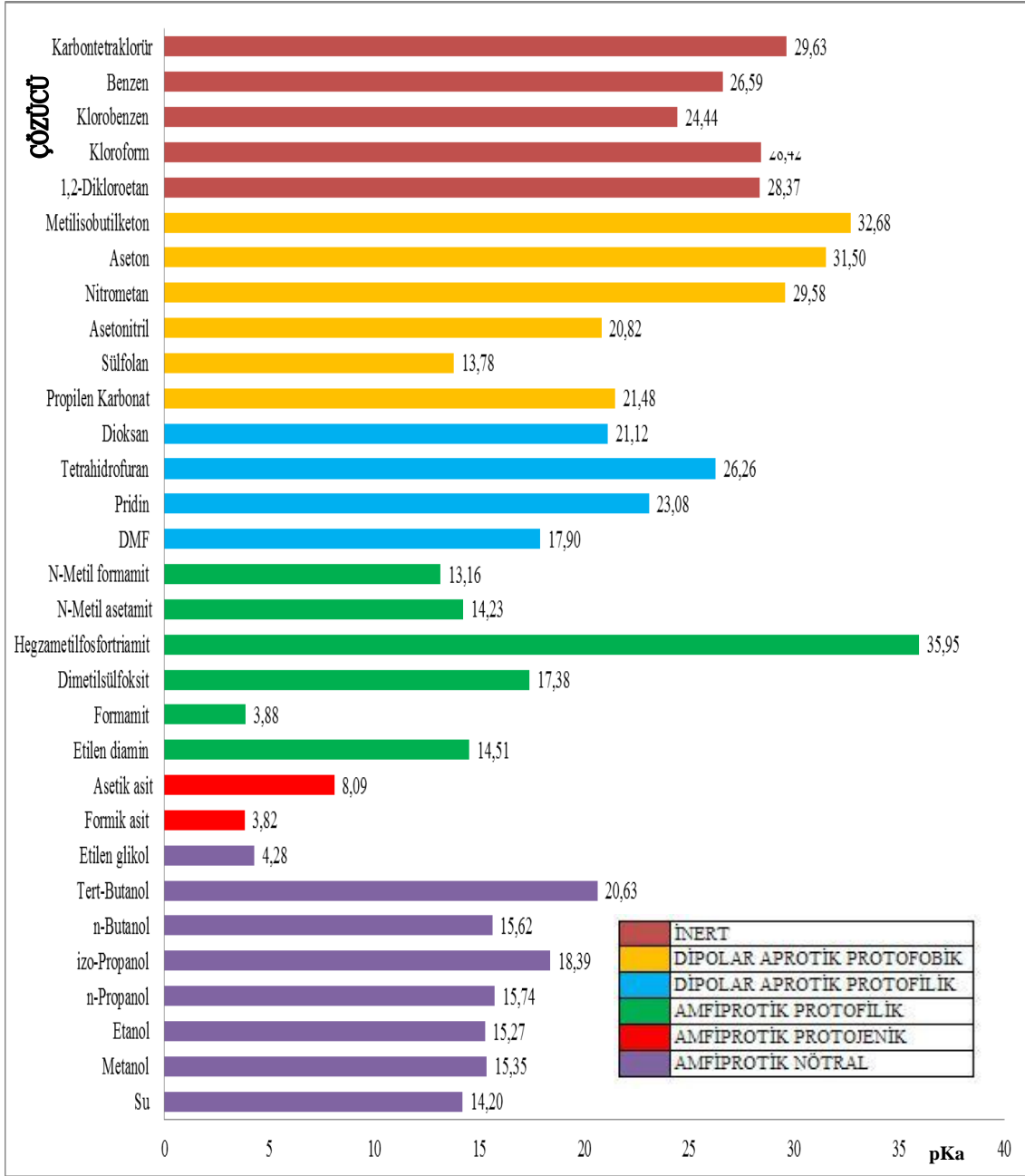
Şekil 65. 3. Molekül için çeşitli çözücü ortamlarında hesaplanan teorik pKa değerleri



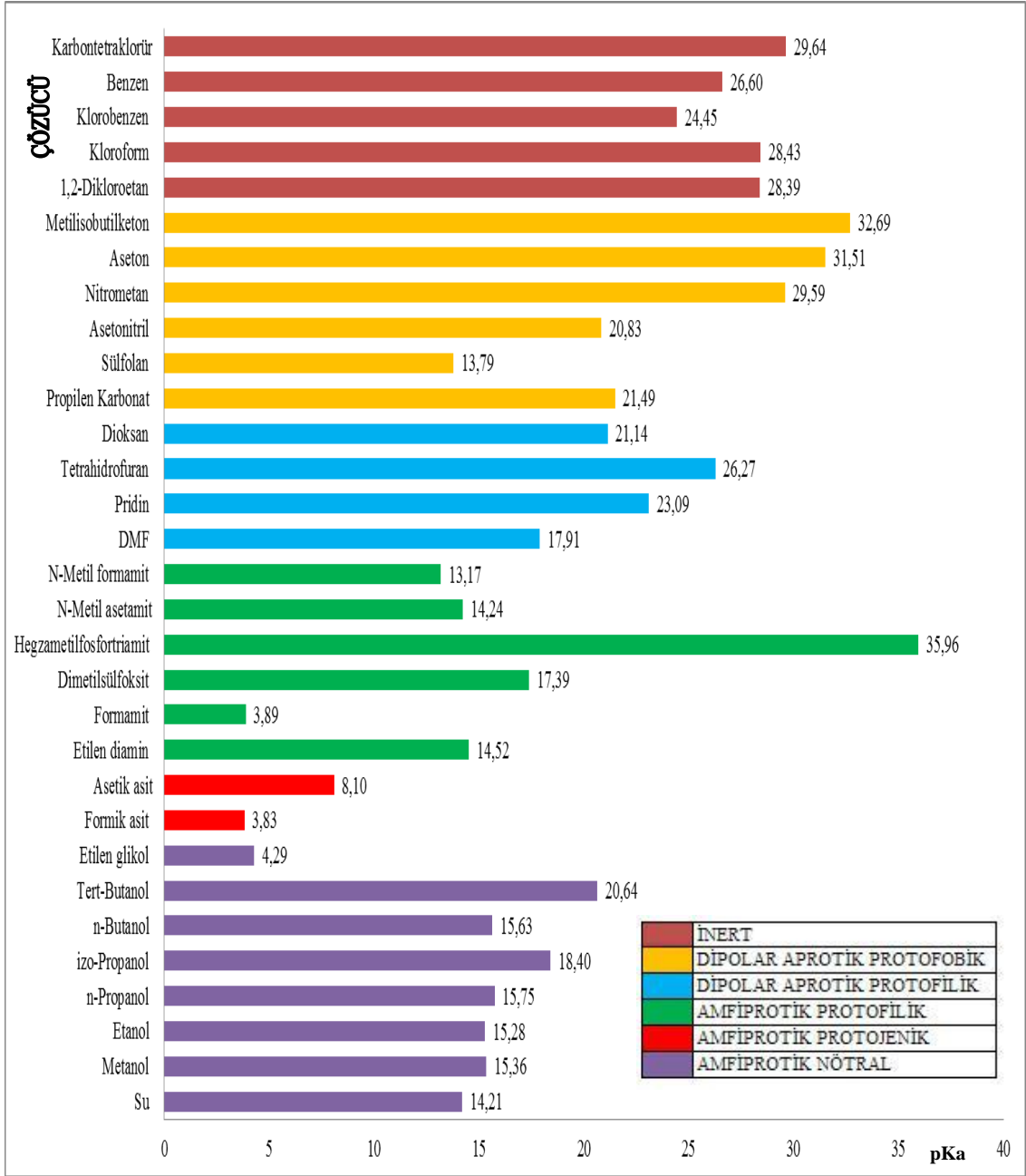
Şekil 66. 4. Molekül için çeşitli çözücü ortamlarında hesaplanan teorik pKa değerleri



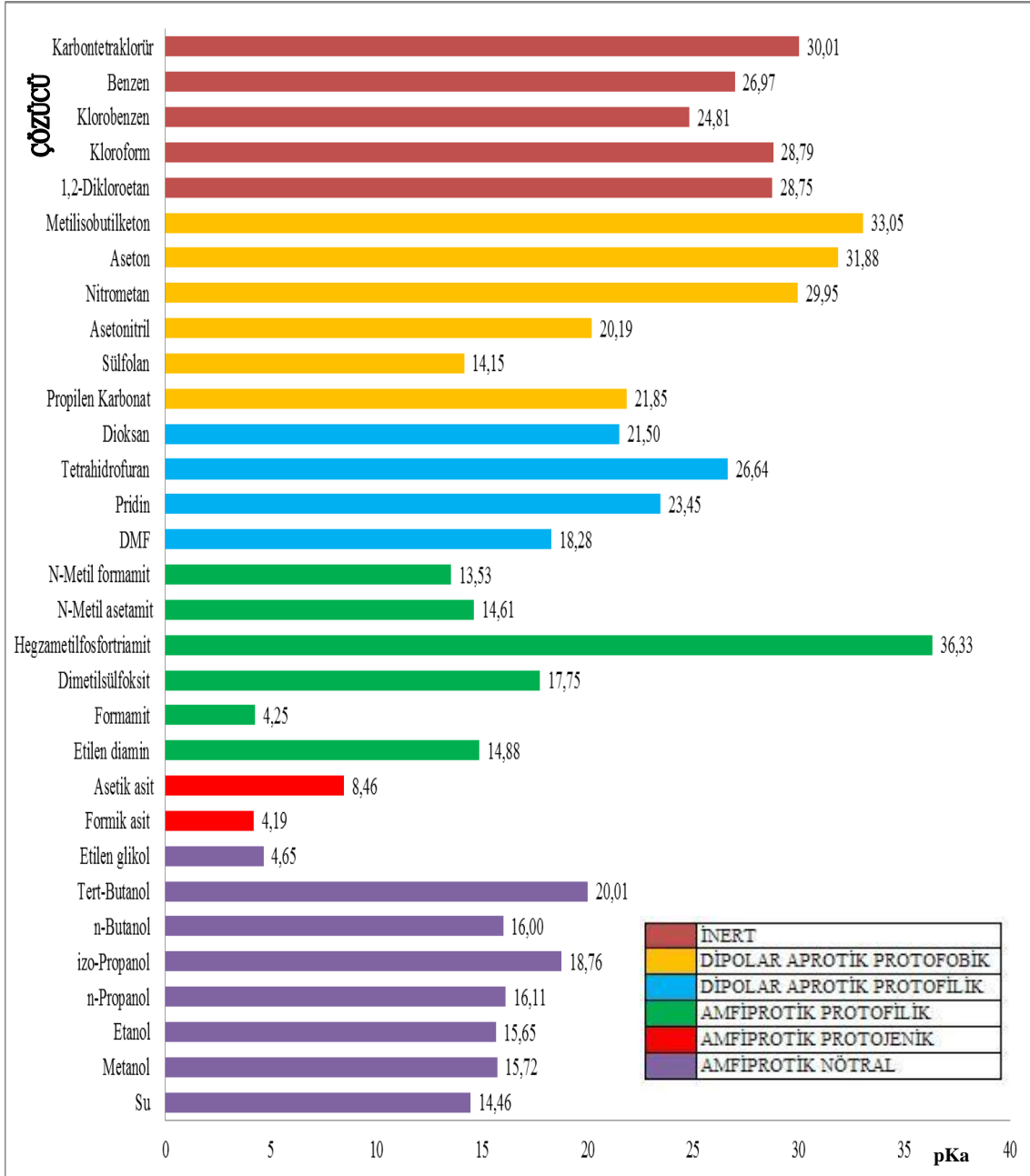
Şekil 67. 5.Molekül için çeşitli çözücü ortamlarında hesaplanan teorik pKa değerleri



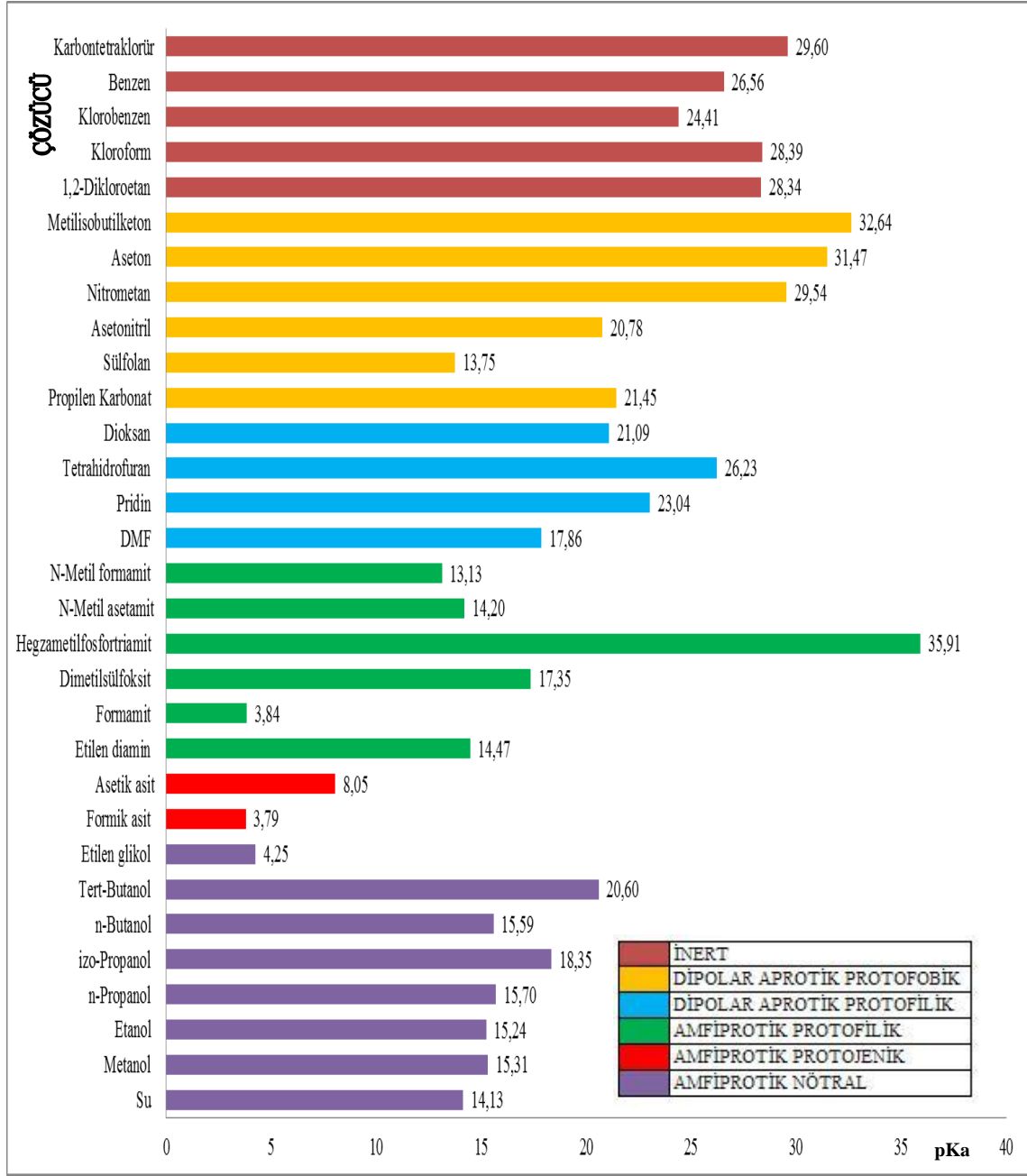
Şekil 68. 6. Molekül için çeşitli çözücü ortamlarında hesaplanan teorik pKa değerleri



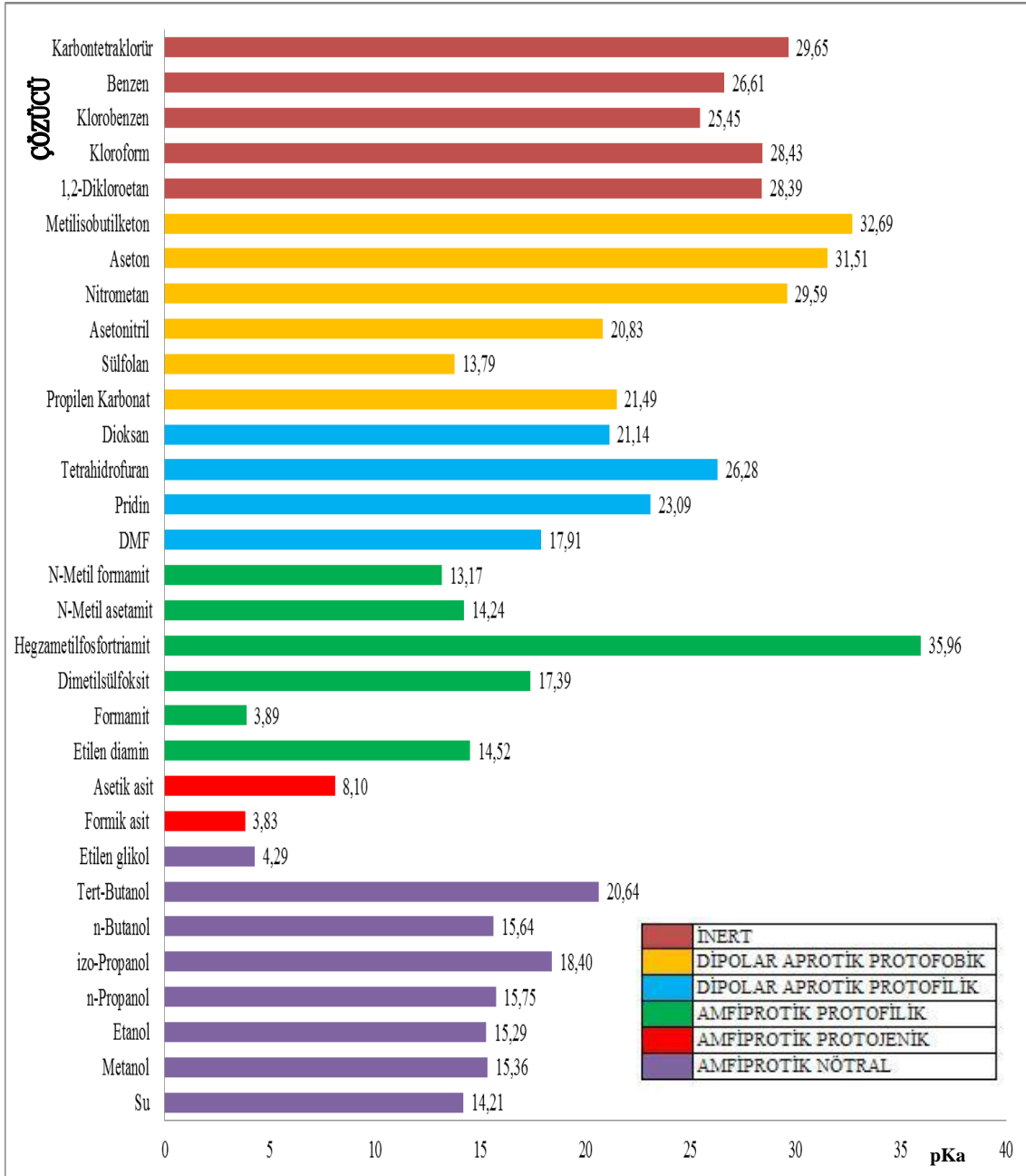
Şekil 69. 7. Molekül için çeşitli çözücü ortamlarında hesaplanan teorik pKa değerleri



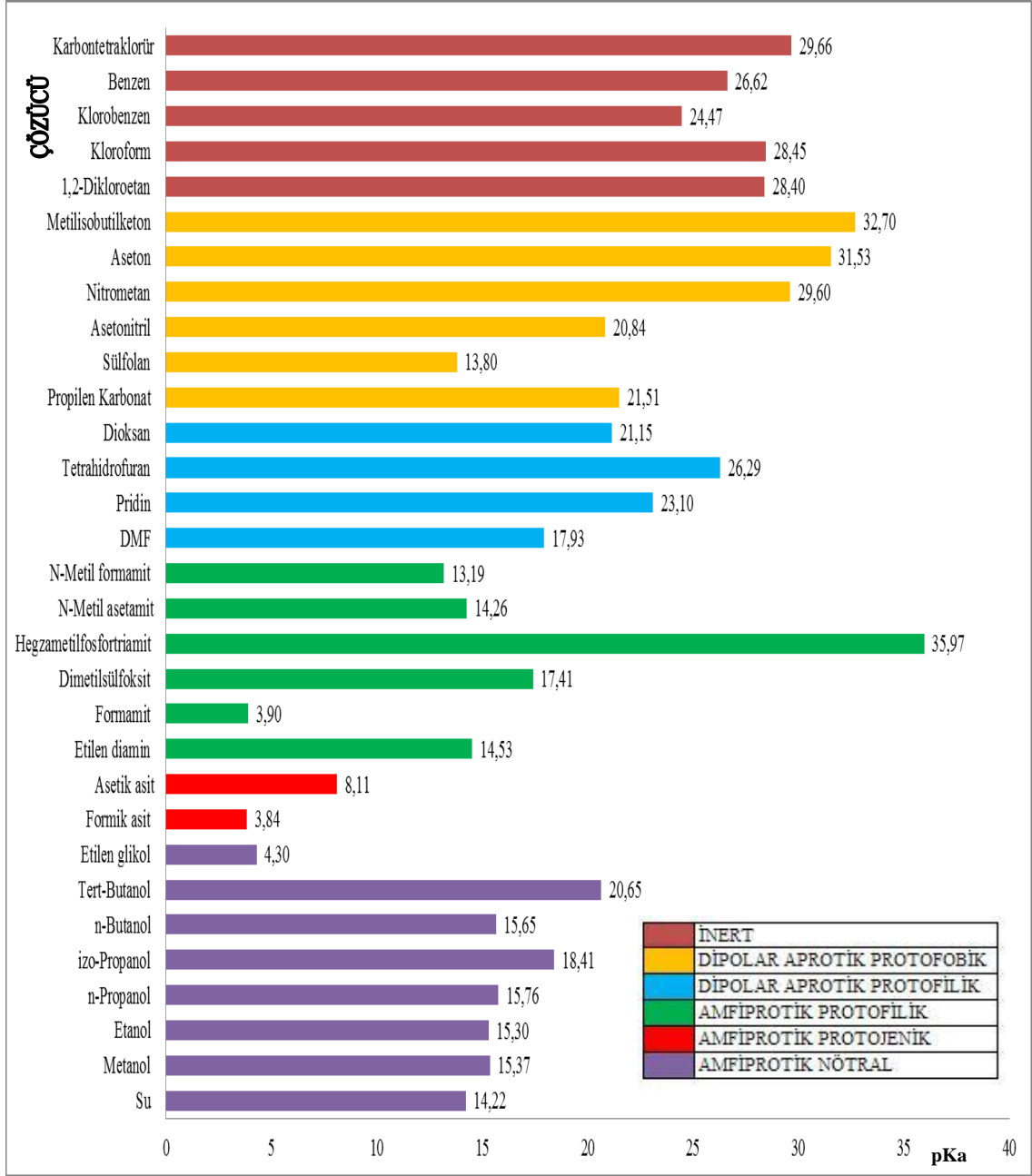
Şekil 70. 8. Molekül için çeşitli çözücü ortamlarında hesaplanan teorik pKa değerleri



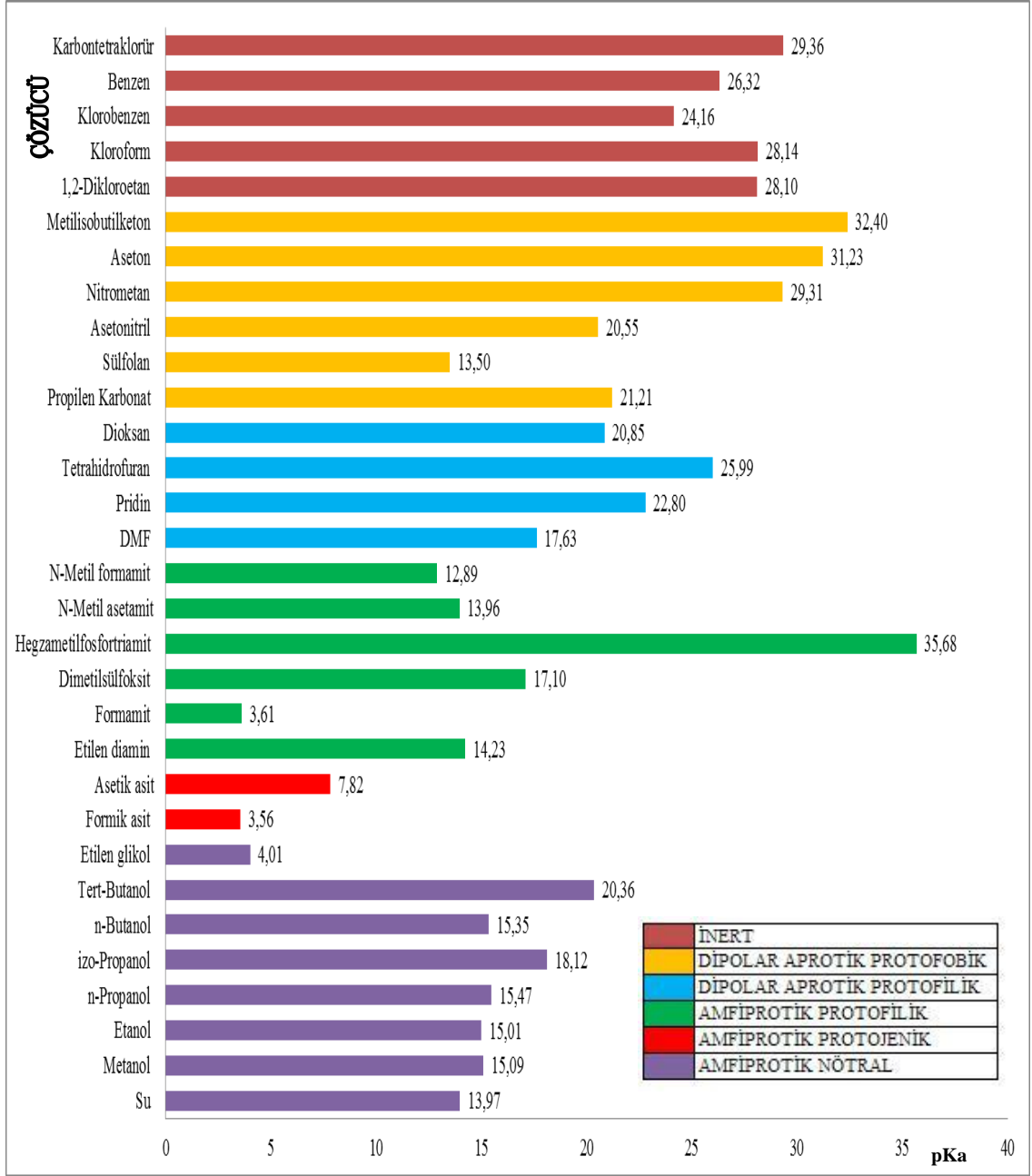
Şekil 71. 9. Molekül için çeşitli çözücü ortamlarında hesaplanan teorik pKa değerleri



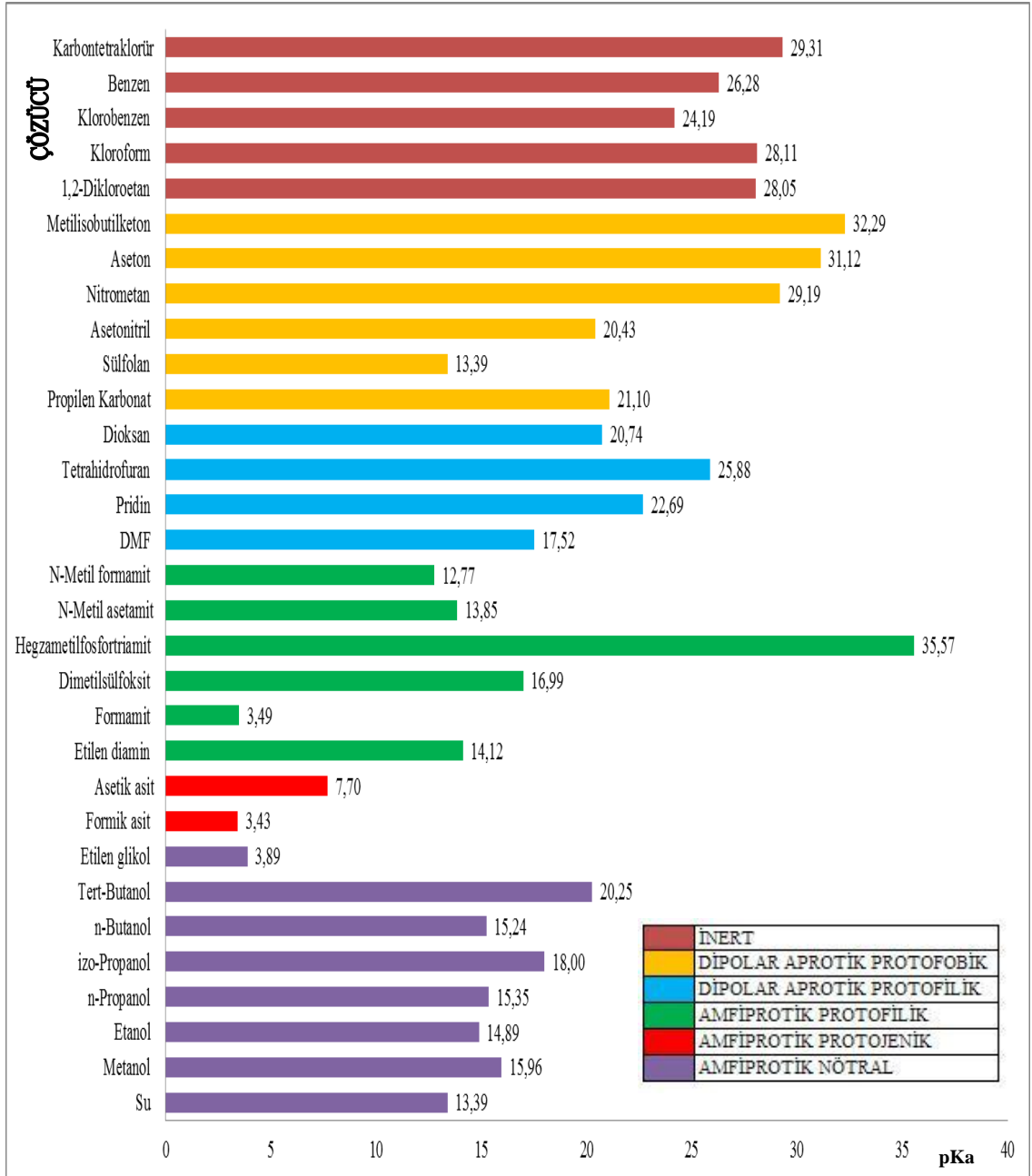
Şekil 72. 10. Molekül için çeşitli çözücü ortamlarında hesaplanan teorik pKa değerler



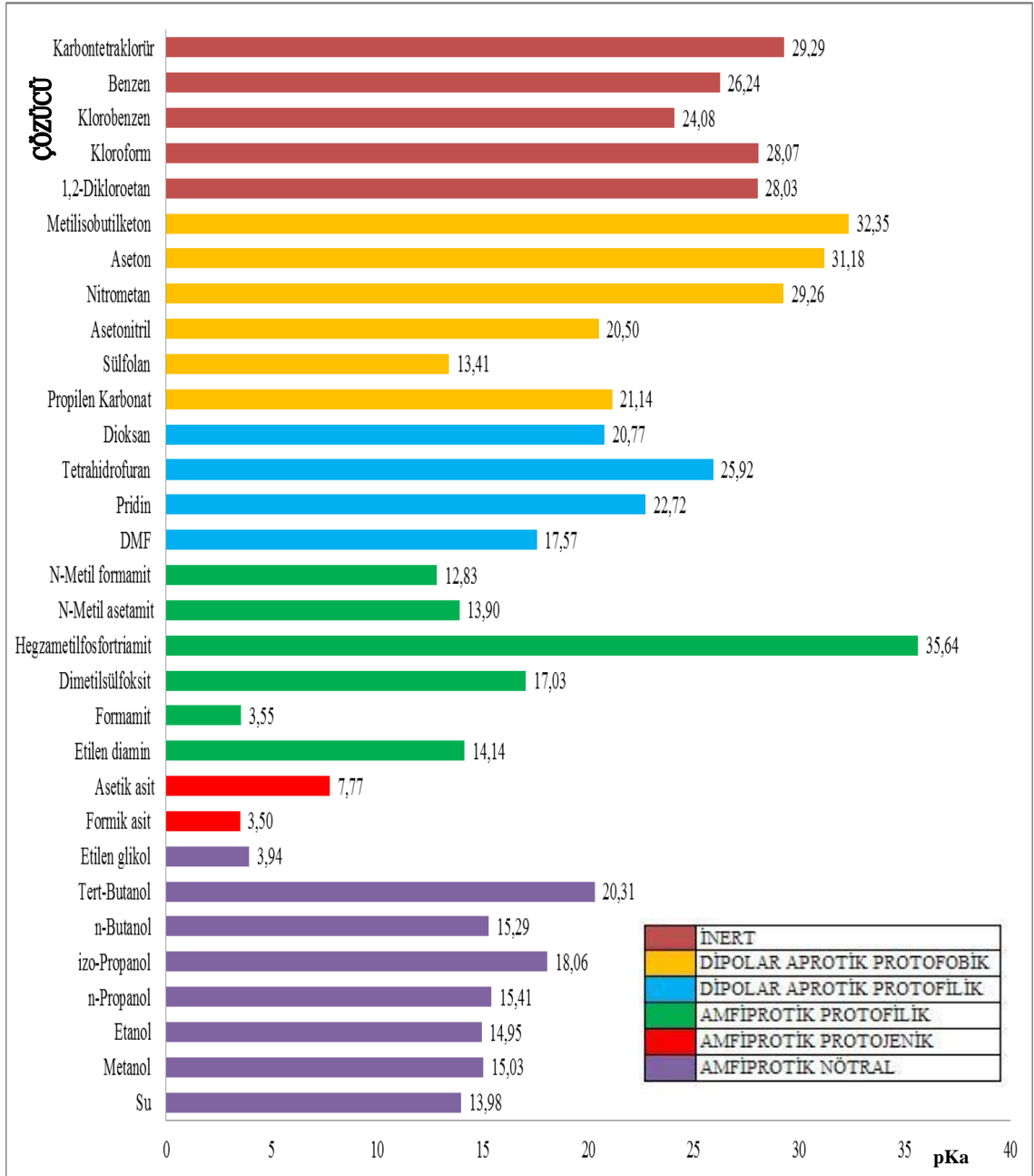
Şekil 73. 11. Molekül için çeşitli çözücü ortamlarında hesaplanan teorik pKa değerleri



Şekil 74. 12. Molekül için çeşitli çözücü ortamlarında hesaplanan teorik pKa değerleri



Şekil 75. 13. Molekül için çeşitli çözücü ortamlarında hesaplanan teorik pKa değerleri



Şekil 76. 14. Molekül için çeşitli çözücü ortamlarında hesaplanan teorik pKa değerleri

On dört adet yeni perimidin türevi bileşiğindeki halka sisteminde N-H protonunun zayıf asidik özellik gösterdiği bilinir. Buradaki perimidin türevi bileşiklerinin asitlik özellikleri her bir R' grubu için farklı R grupları kullanılarak değişik susuz ortam çözücülerinde potansiyometrik metotla incelendi. Yapılan çalışmalarda 14 farklı perimidin türevi bileşiğinin pK_a ve HNP değerleri tayin edildi. Bu perimidin türevi bileşiklerinin sulu ortamdaki çözünürlüğü çok az olduğundan susuz ortam çözücülerini tercih edildi. Çözücü olarak amfiprotik ve dipolar aprotik çözücülerden 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol, ve asetonytril kullanıldı. Titrasyonda titrant olarak yaygın kullanılan tetrabutyl amonyum hidroksidin (TBAH) 2-propanoldeki çözeltisi kullanıldı.

Sonuçlar çözücülerin dielektrik sabitine göre incelendiğinde teorik olarak asitlik sıralaması dielektrik sabitinin artmasıyla asitlik sabiti artar. Bu sonuca göre asitlik sabiti artışı ; *N,N*-dimetil formamid (D : 37) > asetonytril (D : 36) > 2-propanol (D : 19,4) > *tert*-butanol (D : 12) şeklindedir. Elde edilen sonuçlar pK_a değerindeki artışa göre (veya asitlikteki azalmaya göre sıralandığında) incelendiğinde; 1., 3., 8., 10., ve 14. bileşiklerde sıralama; 2-propanol > *N,N*-dimetil formamid > *tert*-butanol > asetonytril, 2. ve 12. bileşiklerde; *N,N*-dimetil formamid > asetonytril > 2-propanol > *tert*-butanol, 4. ve 13. bileşiklerde; 2-propanol > *tert*-butanol > *N,N*-dimetil formamid > asetonytril, 5. ve 11. bileşiklerde; 2-propanol > asetonytril > *N,N*-dimetil formamid > *tert*-butanol, 7. ve 9. bileşiklerde; *N,N*-dimetil formamid > 2-propanol > asetonytril > *tert*-butanol, 6. bileşikte ise *tert*-butanol > *N,N*-dimetil formamid > asetonytril > 2-propanol sıralaması elde edilmiştir.

Dielektrik sabitine göre asitlik kuvvetleri irdelendiğinde amfiprotik çözücülerden 2-propanol ve *tert*-butanol'ün dielektrik sabitleri sırasıyla 19,4 ve 12,0 olan çözücülerdeki perimidin türevi bileşiğindeki bileşiklerin asitliklerinin dielektrik sabiti büyük olan çözücüde (2-propanolde) daha asidik olması beklenir. Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen veriler incelendiğinde 6. bileşiğin dışında tüm bileşiklerin bu sıralamaya uygun olduğu görüldü. Dipolar aprotik çözücüler incelendiğinde asitlik kuvvetindeki artış *N,N*-dimetil formamid > asetonytril sıralamasında olması beklenir.

Yaptığımız bu çalışmada 5. ve 11. bileşikler dışında tüm bileşiklerin bu sıralamaya uyduğu görülmüştür.

Otoprotoliz sabitine göre incelendiğinde 2-propanol (pKs : 20,6) ortamında, *N,N*-dimetilformamid (pKs : 18,0) ortamında ve *tert*-butanol (pKs : 22,0) ortamında tüm bileşikler zayıf asidik özellik göstermektedir. Asetonitril (pKs : 33,0) ortamında ise 5., 6., 7., 11., 12. ve 13. bileşiklerde diğerlerine göre daha kuvvetli asidik, geri kalan diğer bileşiklerde daha zayıf asidik özellik gösterdiği tespit edilmiştir.

Fonksiyonel gruplara göre incelendiğinde: R fonksiyonel gruplarının asidik protona olan uzaklığı nedeniyle etkisi çok azdır.

Her bir çözücüye göre bileşikler incelendiğinde asitlik kuvvetinin azalışı 2-propanol ortamında; 13>14 > 11 > 3 > 4 > 7 > 10 > 8 > 1 > 12 > 5 > 6 > 9 > 2, *N,N*-dimetilformamid ortamında; 13>7>14>12>6>9>8>1 = 2>11>4 > 10 > 3 > 5, *tert*-butanol ortamında, 13>14>6>11>7>4>10>12>1 > 8 > 5 > 3 > 2 = 9 ve asetonitril ortamında, 11>7 = 13>6>12>5>2>9>14>8>1 > 10 > 4 > 3 şeklinde belirlendi. 2-propanol ortamında 13., *N,N*-dimetilformamid ortamında 13.,*tert*-butanol ortamında 13. ve asetonitril ortamında 11. bileşik daha kuvvetli asidik özellik gösterirken, 2-propanol 2., *N,N*-dimetilformamid ortamında 5.,*tert*-butanol ortamında 9. ve asetonitril ortamında 3. bileşik daha zayıf asidik özellik göstermiştir.

Çözücülerin farklıdırma ve seviyeleme etkileri incelendiğinde tüm bileşiklerin çalışılan çözücüler içerisinde farklıdırıldığı görüldü.

Yarı nötralizasyon metoduna göre potansiyometrik yöntemle elde edilen deneysel sonuçları teorik sonuçlar ile karşılaştırdığımızda aşağıdaki tabloda verilen % hata değerleri elde edilmiştir.

Tablo 29. Çalışılan on dört adet yeni perimidin türevi bileşiğinin deneysel ve teorik pKa değerlerinin karşılaştırılması ve % hata değerleri

Bileşik	Çözücü	pKa (Deneysel)	pKa (Teorik)	% Hata
1	2-Propanol	15,88	18,60	-17,13
	<i>N,N</i> -Dimetilformamid	15,96	18,11	-13,47
	<i>Tert</i> -Butanol	16,87	20,84	-23,53
	Asetonitril	17,04	21,02	-23,36
2	2-Propanol	16,57	18,40	-11,04
	<i>N,N</i> -Dimetilformamid	15,96	17,92	-12,28
	<i>Tert</i> -Butanol	17,44	20,65	-18,41
	Asetonitril	16,52	20,83	-26,09
3	2-Propanol	15,43	18,44	-19,51
	<i>N,N</i> -Dimetilformamid	16,58	17,96	-8,32
	<i>Tert</i> -Butanol	17,23	20,68	-20,02
	Asetonitril	17,61	20,87	-18,51
4	2-Propanol	15,63	18,45	-18,04
	<i>N,N</i> -Dimetilformamid	16,45	17,97	-9,24
	<i>Tert</i> -Butanol	16,42	20,70	-26,07
	Asetonitril	17,17	20,88	-21,62
5	2-Propanol	16,32	18,36	-12,50
	<i>N,N</i> -Dimetilformamid	16,70	17,87	-7,01
	<i>Tert</i> -Butanol	16,99	20,61	-21,31
	Asetonitril	16,39	20,79	-26,85
6	2-Propanol	16,42	18,39	-12,00
	<i>N,N</i> -Dimetilformamid	15,71	17,90	-13,94
	<i>Tert</i> -Butanol	15,53	20,63	-32,84
	Asetonitril	15,89	20,82	-31,03
7	2-Propanol	15,68	18,40	-17,35
	<i>N,N</i> -Dimetilformamid	15,10	17,91	-18,61
	<i>Tert</i> -Butanol	16,30	20,64	-26,63
	Asetonitril	15,83	20,83	-31,59
	2-Propanol	15,84	18,76	-18,43
	<i>N,N</i> -Dimetilformamid	15,89	18,28	-15,04

8	<i>Tert</i> -Butanol	16,94	20,01	-18,12
	Asetonitril	17,01	21,19	-24,57
	2-Propanol	16,46	18,35	-11,48
	<i>N,N</i> -Dimetilformamid	15,80	17,86	-13,04
9	<i>Tert</i> -Butanol	17,44	20,60	-18,12
	Asetonitril	16,57	20,78	-25,41
	2-Propanol	15,81	18,40	-16,38
	<i>N,N</i> -Dimetilformamid	16,51	17,91	-8,48
10	<i>Tert</i> -Butanol	16,80	20,64	-22,86
	Asetonitril	17,11	20,83	-21,74
	2-Propanol	15,40	18,41	-19,55
	<i>N,N</i> -Dimetilformamid	16,07	17,93	-11,57
11	<i>Tert</i> -Butanol	16,15	20,65	-27,86
	Asetonitril	15,55	20,84	-34,02
	2-Propanol	16,18	18,12	-11,99
	<i>N,N</i> -Dimetilformamid	15,66	17,63	-12,58
12	<i>Tert</i> -Butanol	16,82	20,36	-21,05
	Asetonitril	16,01	20,55	-28,36
	2-Propanol	14,65	18,00	-22,87
	<i>N,N</i> -Dimetilformamid	15,03	17,52	-16,57
13	<i>Tert</i> -Butanol	15,00	20,25	-35,00
	Asetonitril	15,83	20,43	-29,06
	2-Propanol	15,18	18,06	-18,97
	<i>N,N</i> -Dimetilformamid	15,44	17,57	-13,80
14	<i>Tert</i> -Butanol	15,46	20,31	-31,37
	Asetonitril	16,58	20,50	-23,64

Yukarıda ki tablodan da görüldüğü gibi, deneysel sonuçlar ile teorik değerler arasında çok büyük farklar elde edilmemiştir, En düşük hata yüzdesi *N,N*-Dimetilformamid ortamında 5. bileşikte - % 7,01 iken en büyük hata yüzdesi *tert*-Butanol ortamında 13. bileşikte - % 35,00 olarak hesaplanmıştır.

5. ÖNERİLER

Bu yüksek lisans tezimizde 14 farklı 2-sübstitübenzil-1*H*-perimidin türevi bileşiğin deneysel olarak potansiyometrik titrasyon yöntemi ile dört farklı susuz ortam çözücüsü (2-propanol, *N,N*-dimetilformamid (DMF), *tert*-butanol ve asetonitril) içerisinde yarı nötralizasyon metoduna göre, teorik olarak ise SPARC bilgisayar programı yardımı ile pKa değerlerinin hesaplanması yapılmıştır.

Farklı çözücü gruplarında (Amfiprotik (Nötral, Protojenik, Protofilik), Dipolar Aprotik (Protofilik, Protofobik)) yer alan birçok çözücü içerisinde pKa değerlerinin hesaplanması yapılarak çalışma daha da zenginleştirilebilir. Bunun yanında farklı metotlar (voltametri, kalorimetri, nükleer magnetik rezonans (NMR), elektroforez, yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC), UV/GB spektroskopisi, florometri, polarimetri, kinetik metotlar) da kullanılabilir. Böylece metotlar arasında karşılaştırma imkanı da doğmuş olur. Aynı şekilde deneysel çalışmalarda farklı metotların kullanılması gibi teorik olarak pKa'nın belirlenmesinde de günümüzde birçok bilgisayar programları mevcuttur ve birçok çalışmada yaygın şekilde kullanılmaktadır. Bu programlardan bazıları seçilmek suretiyle bu moleküller için hesaplama yapılabilir.

KAYNAKLAR

- Albert, A., Serjant, E.P., 1984.** The Determination of Ionization Constants, Chapman and Hall, Third Edition, 45-70
- Atwill, G. J., Cain, B. F., Baguley, B. C., Finlay, G. Y., Denny, W. A., 1984.** Potential Antitumor Agents. Part 43. Synthesis and Biological Activity of dibasic 9-aminoacridine-4-carboxamides, A New Class of Antitumor Agent. Journal Medical Chemistry, 27, 1481-1485.
- Baguley, B. C., Ferguson, L. R., Denny, W. A., 1982.** DNA Binding and Growth Inhibitory Properties of A Serries of 2,7-di-alkyl-substitued Derivatives of Proflavine. Chemico-Biological Interactions, 42, 97-105.
- Berkem, A.R., Baykut, S., Berkem, M., 1994.** Fizikokimya. Cilt 2s.673. İstanbul Üniversitesi Yayınları, No: 3628.
- Bu, X., Deady, L.W., Finlay, G.J., Baguley, B.C. ve Denny, W.A., 2004.** Journal Medical Chemistry, 44 (12).
- Chmurzynski, L. and Warnke, Z., 1993.** Acid-Base Equilibria of Substitued Pyridine N-Oxides in N,N-Dimethylformamide and Dimethyl sulfoxide, Australian Journal of Chemistry, 46, 185-194.
- Christion, G.D., 1977.** Analytical Chemistry, John Wiey and Sons Inc., New York, Second Edition, s.35.
- Denny, W. A., Baguley, B. C., 1987.** Potential Antitumor Agents. 51. Synthesis and Antitumor Activity of Substitued phenazine-1-carboxamides. Journal Medical Chemistry, 30, 843-851.
- Denny, W. A., Twigden, S. S., Baguley, B. A., 1986.** Steric Constraints for DNA Binding and Biological Activity in The Amsacrine Series. Anti-cancer Drug Design, 1(2), 125-132.
- Erdik, E., 1993.** Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler. Gazi büro Kitabevi, 30s.
- Ewing, G. W., 1975.** Instrumental Methods of Chemical Analysis, Mc Graw-Hill Book Co.

- Foye, W. O., Karnik, P. S., Sengupta, S. K., 1986.** DNA-binding Abilities of Bisguanylhydrazones of Anthracene-9,10-dicarboxaldehyde. *Anti-Cancer Drug Resistance*, 1(2), 65-71.
- Gündüz, T., 1999.** Enstrumental Analiz, Gazi Kitabevi, s.183, Ankara.
- Gündüz, T., 1988.** Susuz Ortam Reaksiyonları, Birinci Baskı, Gazi Büro Kitabevi Tic. Ltd. Şti., Ankara s.38 .
- Helmy, A.M. A., J. 1997.** *Elektroanalytical Chemistry*, 259-420.
- Herbert, J. M., Woodgate, P. D., Denny, W. A., 1987.** Potential Antitumor Agents. 53.Synthesis, DNA Binding Properties, and Biological Activity of Perimidines Designed as “Minimal” DNA-Inter-calating Agents. *Journal Medicinal Chemistry*, 30, 2081-2086.
- Huber, W., 1967.** *Titrations in Nonaqueous Solvents*, Express Translation Service, Academic Press Inc., New York s.21.
- Irving, H.M., Rossotti, H.S. 1954.** The Calculation of Formation Curves of Metal Complexes from PH Titration Curves in Mixed Solvents. *Journal Chemistry Society*, 3, 3397-3405.
- Karaali, N., 2013.** Bazı perimidin ve bisbenzimidazol türevi bileşiklerin mikrodalga ışımaya ile sentezi, yapılarının aydınlatılması ve antimikrobiyal aktivitelerin incelenmesi, Doktora Tezi Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Rize, Türkiye, 138s., 73.
- Katritzky, A. R., 1963.** *Physical Methods in Heterocyclic Chemistry*. Academic Press II, 59, 210.
- Katritzky, A. R., Rees, C. W., Scriven, E. F., 1996.** *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*. Eds; Pergamon Press: Oxford.
- Keskin, H., 1983.** *Analitik Kimya ve Kimya Problemleri*. Okan Dağıtımçılık-Yayıncılık Ltd. Şti.. İstanbul.
- Kolthof, I. M., 1974.** Acid-Base Equilibria In Dipolar Aprotic Solvents, *Analytical Chemistry*, 46 1992-2003.

- Perrin, D.D., Dempsey, B., Serjeant, E.P., 1981.** pKa Prediction for Organic Acids and Bases, Champan and Hall, 9-70.
- Pershin, G., Pozharskii, A., Kashparon, I., Bogdanova, N., Noitskaya, N. and Mikerina, A. 1973.** Heterocyclic analogs of pleiadiene. 4. Properties of 2-amino derivatives of perimidine and aceperimidine., (Rostov. -na- Donu University, Rostov on Don, USSR), 5, 132-269.
- Popp, F. D. and Catala, A., 1964.** Synthesis of Potential Antineoplastic Agents. XI. Some 2-Aryl-2,3-dihydro-1H-perimidines and a Perimidine Mustard. Journal Heterocyclic Chemistry, 1, 108-109.
- Sachs, F., 1909.** Ueber Ringschlüsse in Peristellung der Naphtalinreihe. European Journal of Organic Chemistry, 1, 53-134. DOI: 10.1002/jlac.19093650108.
- Savcı, H., Şahin, M., 1998.** Genel Kimya. Marmara Üniversitesi Yayınlan, Yayın No: 568, 351s.
- Wagner, E. 1940.** Some reactions of amidines as annano carboxylic acids or esters, Journal Organic Chemistry, 5, 41-133.
- Wrobel, R. and Chmurzynski, L., 2000.** Potentiometric pKa determination of Standard Substances in Binary Solvent Systems, Analytica Chimica Acta, 405, 303-308.

ÖZGEÇMİŞ

Tolga TANYEL, 18/01/1986 tarihinde Rize’de doğdu. İlköğretimini 2000 yılında Rize ilinde Kurtuluş İlköğretim Okulu’nda ve orta öğrenimini 2004 yılında Rize ilinde Rize Anadolu Lisesi’nde tamamladı. 26/09/2005 tarihinde başladığı lisans eğitimini 07/06/2010 tarihinde Adnan Menderes Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nde 2,68 derecesi ile tamamladı. 2012 yılında Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Analitik Kimya Bölümü’nde başladığı yüksek lisans öğrenimini halen devam ettirmektedir. Özgür Çay San. A.Ş.’ de Kimyager olarak 2012 yılı itibariyle görev yapmaktadır. Orta seviyede İngilizce bilen Tolga TANYEL evli ve 1 çocuk babasıdır.